

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas de materiales  
nanoestructurados<sup>(\*)</sup>**

**por Diego Fernando Lionello**

**Directores**

**Dra. María Cecilia Fuertes  
Dr. Galo J. de A. A. Soler-Illia**

**<sup>(\*)</sup> Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales***

**República Argentina**

**2018**

## RESUMEN

La determinación de las propiedades mecánicas de recubrimientos nanoestructurados es un tema complejo y en continuo desarrollo debido a su importancia tecnológica. El objetivo de este trabajo de tesis es comprender el comportamiento frente a la deformación y al rayado de recubrimientos de óxidos porosos, y la relación entre dicho comportamiento y distintas variables estructurales como porosidad, tamaño de poro y cristalinidad.

Para comprender la influencia de cada uno de los parámetros estructurales en las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos nanoestructurados, se abordó el estudio de un sistema modelo: las películas de óxidos mesoporosos. Estos sistemas son ideales debido al estricto control que se tiene, desde la síntesis, de su composición, espesor, porosidad, tamaño de poro, orden de los poros y cristalinidad y, fundamentalmente, por la muy baja rugosidad que poseen (menor a los 5 nm). Se sintetizaron films mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  combinando el método sol-gel con el autoensamblado de surfactantes y se realizó una caracterización estructural exhaustiva utilizando una multiplicidad de técnicas como XRR, DRX, SAXS-2D, elipsometría, microscopías óptica y electrónica. Se depositaron multicapas para obtener espesores del orden de 300 nm y minimizar efectos del sustrato en la determinación de las propiedades mecánicas. Las mismas fueron medidas utilizando porosimetría elipsométrica y nanoindentación, realizando tanto estudios mecánicos como tribológicos. Para realizar las mediciones, se optimizaron las técnicas de caracterización mecánica de películas delgadas y se desarrollaron protocolos que abarcan desde la preparación de las muestras hasta el análisis de los resultados.

Una vez evaluado el sistema modelo, se aplicaron los conocimientos desarrollados para estudiar sistemas complejos, de alta rugosidad o con estructuras discretas (micropartículas y nanocables). Se optimizó la preparación de las muestras para su estudio por nanoindentación y se realizó la caracterización mecánica de recubrimientos de aluminio anodizado, polímeros de coordinación, nanocables de Ag embebidos en matrices poliméricas y recubrimientos de níquel poroso sobre sustratos de acero. Los nanocables de Ag son conductores eléctricos que pueden ser aplicados en sustratos flexibles y micromaquinados, y por ello es fundamental conocer sus propiedades mecánicas. Se evaluaron los arreglos de nanocables soportados, y se pudieron identificar las propiedades de cables aislados. Por otra parte, se caracterizaron mecánicamente recubrimientos de aluminio anodizado con aplicaciones industriales y de níquel poroso sobre sustratos de acero 316L con potenciales aplicaciones como catalizadores.

Finalmente, se optimizó el método de preparación de muestras de polímeros de coordinación incluidas en resinas, para su caracterización con nanoindentación. Los polímeros de

coordinación estudiados de Yb, In y Bi tienen potenciales aplicaciones en sensores ópticos, catálisis e inhibición bacteriana. En el caso de cristales anisotrópicos como los de Yb, se obtuvieron valores diferentes de módulo elástico para distintas orientaciones de los monocristales incluidos.

Palabras claves: Propiedades mecánicas y tribológicas, Recubrimientos nanoestructurados, Óxidos mesoporosos, Polímeros de coordinación, Nanoindentación, Elipsometría.

## ABSTRACT

Mechanical properties determination of nanostructured coatings is a complex and continuously evolving subject due to its technological importance. The objective of this thesis is to understand the deformation behavior and scratching of porous oxide coatings, and the relationship between this behavior and different structural variables such as porosity, pore size and crystallinity.

In order to understand the influence of each structural parameter on the mechanical and tribological properties of nanostructured coatings, a model system was studied: mesoporous oxide films. These systems are ideal due to the strict control that exists, from the synthesis, of their composition, thickness, porosity, pore size, pore order and crystallinity and, fundamentally, by the very low roughness (less than 5 nm). Mesoporous films of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  were synthesized combining the sol-gel method with the self-assembly of surfactants and an exhaustive structural characterization was performed using a multiplicity of techniques such as XRR, DRX, SAXS-2D, ellipsometry, optical and electronic microscopy. Multilayers were deposited to obtain thicknesses of the order of 300 nm and to minimize effects of the substrate in determining the mechanical properties. They were measured using ellipsometric porosimetry and nanoindentation, performing both mechanical and tribological studies. To carry out the measurements, the mechanical characterization techniques of thin films were optimized and protocols were developed, ranging from the preparation of the samples to the analysis of the results.

Once the model system was evaluated, the developed knowledge was applied to study complex systems, with high roughness or with discrete structures (microparticles and nanowires). The preparation of the samples was optimized for study by nanoindentation and the mechanical characterization of anodized aluminium coatings, coordination polymers, Ag nanowires embedded in polymeric matrices and porous nickel coatings on steel substrates was performed. Ag nanowires are electrical conductors that can be applied on flexible and micromachined substrates, and it is therefore essential to know their mechanical properties. The supported nanowire arrays were evaluated, and the properties of isolated cables could be identified. On the other hand, anodized aluminium coatings with industrial and nickel-porous applications were mechanically characterized on 316L steel substrates with potential applications as catalysts. Finally, sample preparation methods of coordination polymers included in resins were optimized for its characterization with nanoindentation. Studied coordination polymers of Yb, In and Bi have potential applications in optical sensors, catalysis and bacterial inhibition. In the case of anisotropic crystals such as those of Yb, different values of elastic modulus were obtained for different orientations of the included monocrystals.

Keywords: Mechanical and tribological properties, nanostructured coatings, mesoporous oxides, coordination polymers, nanoindentation, ellipsometry.

*A Mer y Dante*

## Abreviaturas utilizadas en esta tesis

**SAXS-2D:** Dispersión de Rayos X a bajo ángulo, con detección bidimensional (del inglés Small Angle X-ray Scattering)

**GI-SAXS:** Dispersión de Rayos X a bajo ángulo, con incidencia rasante (del inglés Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering)

**PDM:** Películas delgadas mesoporosas

**AEIE:** Autoensamblado Inducido por Evaporación

**DRX:** Difracción de Rayos X

**EDS:** Espectroscopia dispersiva en energía (del inglés Energy Dispersive Spectroscopy)

**FWHM:** ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (del inglés Full-Width at Half Maximum)

**HR:** Humedad Relativa

**VP:** Volumen poroso

**Rp:** Radio de poro

**Dp:** Diámetro de poro

**Vads:** Volumen adsorbido

**PEA:** Porosimetría Elipsométrica Ambiental

**NI:** Nanoindentación

**RX:** Rayos X

**SAED:** Difracción de electrones de área selecta (del inglés Selected Area Electron Diffraction)

**SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido (del inglés Scanning Electron Microscopy)

**T:** Temperatura

**TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión (del inglés Transmission Electron Microscopy)

**TEOS:** Tetraetóxido de silicio

**V:** Velocidad de dip-coating

**XRR:** Reflectometría de rayos X (del inglés X-Ray Reflectometry)

# Índice

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Materiales nanoestructurados .....	2
1.2 El sistema modelo: películas de óxidos mesoporosos .....	3
1.2.1 Procesos Sol-Gel .....	3
1.2.2 Autoensamblado de surfactantes .....	5
1.2.3 Películas de óxidos mesoporosos .....	6
1.3 Propiedades mecánicas de recubrimientos .....	10
1.4 Objetivos del trabajo de tesis .....	24
1.5 Referencias .....	25
2. MATERIALES Y MÉTODOS .....	29
2.1 Descripción general del capítulo .....	30
2.2 Preparación de las soluciones precursoras .....	30
2.3 Síntesis de películas delgadas .....	32
2.3.1 Dip-coating .....	32
2.3.2 Spin-coating .....	34
2.3.3 Consolidación de la matriz inorgánica .....	35
2.4 Caracterización de los materiales obtenidos .....	36
2.4.1 Técnicas de microscopía .....	36
2.4.2 Técnicas de RX .....	38
2.4.3 FTIR .....	40
2.4.4 Elipsometría y PEA .....	40
2.4.5 Nanoindentación .....	46
2.5 Referencias .....	55
3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS MESOPOROSOS .....	57
3.1 Introducción .....	58
3.2 Descripción general de las películas estudiadas .....	60
3.3 Deformación de películas delgadas de óxidos mesoporosos .....	61
3.4 Efecto de la variación del surfactante .....	65
3.4.1 Efecto del volumen poroso .....	65



3.4.2	Efecto del tamaño de poro .....	87
3.5	Efecto del tratamiento térmico y del sustrato .....	89
3.5.1	Evolución de la porosidad y del tamaño de poro .....	91
3.5.2	Evolución térmica de las paredes de $\text{TiO}_2$ .....	93
3.6	Efecto de la dosis de irradiación con RX de alta energía.....	106
3.6.1	Sistema SB.....	107
3.6.2	Sistema SC .....	110
3.6.3	Sistema TB.....	115
3.7	Conclusiones.....	118
3.8	Referencias.....	120
4.	OTROS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS .....	122
4.1	Introducción .....	123
4.2	Recubrimientos de alúmina porosa .....	124
4.2.1	Caracterización estructural.....	125
4.2.2	Determinación de las propiedades mecánicas .....	127
4.3	Recubrimientos de níquel poroso con nanopartículas de $\text{TiO}_2$ .....	131
4.3.1	Caracterización estructural.....	131
4.3.2	Determinación de propiedades mecánicas.....	133
4.4	Nanocables de plata en matrices poliméricas.....	136
4.5	Polímeros de coordinación .....	142
4.5.1	Polímeros de coordinación de Yb.....	143
4.5.2	Polímeros de coordinación de In y Bi .....	148
4.6	Conclusiones.....	153
4.7	Referencias.....	154
5.	CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.....	157
	PUBLICACIONES GENERADAS EN EL TRABAJO DE TESIS .....	163
	AGRADECIMIENTOS.....	166

## 1. INTRODUCCIÓN

*"Es preciso entender la tesis como una ocasión única para hacer algunos ejercicios que nos servirán mientras vivamos."*

*"Una de las primeras cosas que se han de hacer para empezar a trabajar con una tesis es escribir el título, la introducción y el índice final; esto es, precisamente las cosas que todos los autores hacen al final."*

*"Una tesis es como una partida de ajedrez, tiene cierto número de movimientos, pero desde el principio hay que estar capacitado para predecir los movimientos a efectuar con vistas a dar jaque mate al adversario."*

*"El objetivo de una buena introducción definitiva es que el lector se contente con ella, lo entienda todo y no lea el resto."*

*"Hacer una tesis significa divertirse y la tesis es como el cerdo, en ella todo tiene provecho."*

¿Cómo se hace una tesis? – Umberto Eco

## 1.1 Materiales nanoestructurados

El nanómetro (nm) es la milmillonésima parte de un metro. La nanociencia, en tanto, es el área de la ciencia que se dedica a estudiar a los materiales que presentan alguna de sus dimensiones en el rango entre 1 y 100 nm, también conocidos como nanomateriales; y la nanotecnología es la aplicación tecnológica de dichos materiales [1].

El desarrollo de la nanotecnología ha evidenciado que muchas propiedades muestran una fuerte dependencia con el tamaño cuando descendemos al dominio de la escala nanométrica. Esta escala es interesante porque los nanomateriales poseen propiedades muy diferentes a las de los materiales de mayores tamaños. Entre las propiedades novedosas se destacan las ópticas, magnéticas, mecánicas y electrónicas [1].

Los nanomateriales se pueden clasificar como:

- nanopartículas (todas sus dimensiones son de tamaño menor a 100 nm)
- nanohilos o nanocables (dos de sus dimensiones son de tamaño menor a 100 nm)
- recubrimientos o películas delgadas (una única dimensión tamaño menor a 100 nm)

Su composición puede variar tanto como la de los materiales tradicionales, es decir, se pueden producir como nanomateriales: metales, óxidos, semiconductores y materiales orgánicos (principalmente polímeros) [1].

Si bien ciertos nanomateriales se encuentran en la naturaleza y otros tantos han sido preparados desde tiempos de los romanos, la nanotecnología como tal se ha desarrollado fundamentalmente en los últimos 30 años. Esto se debe a que se ha construido, paralelamente, equipamiento para ver y controlar los nanomateriales. Poder estudiar estos materiales permitió comprender cabalmente cuál es su estructura, cuáles son sus propiedades y cómo se interrelacionan estas dos variables. A partir de allí, fue posible diseñarlos e incorporarlos en las tecnologías existentes.

Actualmente, existe una gran variedad de nanomateriales disponibles y la investigación tanto básica como aplicada en el área continúa dando lugar a una gran cantidad de nuevos materiales cada año. Asimismo, la cantidad de productos disponibles comercialmente que contienen nanomateriales se incrementa continuamente. Todas las áreas de la tecnología se han visto favorecidas por la incorporación de nanomateriales a los materiales tradicionales, porque se han generado productos con propiedades mejoradas o diferentes a las de los materiales disponibles previamente.

En este contexto es de especial importancia caracterizar las propiedades mecánicas de estos materiales e identificar el efecto de la textura de los mismos a diferentes escalas: molecular, nanocrystalina y supramolecular. En particular, la síntesis “bottom up” por sol-gel genera materiales con una textura final dada por las condiciones de síntesis y procesamiento: porosidad, dominios nanocrystalinos y superficies reactivas.

En este trabajo se prestó especial cuidado en contar con materiales altamente controlados en determinadas características: estructura inorgánica, cristalinidad, volumen poroso, tamaño y estructura de poros, como sistemas modelo para el estudio de la relación entre propiedad mecánica y estructura. Este conocimiento fue esencial para poder extrapolarlo a sistemas más complejos como catalizadores híbridos, membranas cerámicas y materiales compuestos (metal/polímero).

## **1.2 El sistema modelo: películas de óxidos mesoporosos**

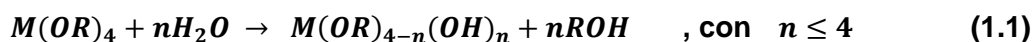
Según la definición de la IUPAC, los materiales porosos se clasifican en: microporosos (diámetro de poro menor a 2 nm), mesoporosos (entre 2 y 50 nm) y macroporosos (mayores 50 nm) [2]. El hecho de poseer poros en el rango de diámetros de 2 a 50 nm les confiere a los materiales mesoporosos una elevada área superficial, que favorece la adsorción de analitos y permite que ocurran reacciones químicas con mayor probabilidad. Las películas delgadas mesoporosas (PDM) son materiales con alta área superficial (100 - 1000 m<sup>2</sup>/g) que exhiben poros monodispersos ordenados en la mesoescala (tamaños entre 2 y 50 nm). Debido a sus interesantes propiedades (espesor controlado, gran porosidad accesible, tamaño de poro controlado, diseño de la química superficial, composición y cristalinidad ajustable de la matriz inorgánica, etc.), estos materiales han sido usados en diferentes aplicaciones como dispositivos fotovoltaicos [3, 4], catálisis [5], procesos de separación [6], industria nuclear [7, 8], sensores [9] y microelectrónica [10-15]. A continuación se describirán los procesos fisicoquímicos que se utilizan para crear materiales mesoporosos: los procesos sol-gel y el autoensamblado de surfactantes.

### **1.2.1 Procesos Sol-Gel**

Antes de ahondar en la explicación de la síntesis, se requieren definiciones previas relacionadas con la química sol-gel que serán utilizadas durante todo el trabajo de tesis. Un sol se define como una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un solvente. Un gel es una red sólida continua e interconectada que se expande a través de un medio líquido y sólo se encuentra limitada por el tamaño del recipiente que lo contiene. El proceso de transformación

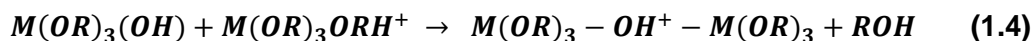
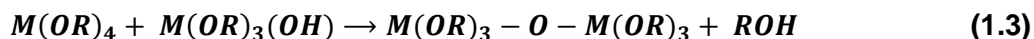
que sufre un sol cuando cambia abruptamente su viscosidad, pasando de un estado líquido viscoso a una fase sólida o gel se conoce como transición sol-gel. Finalmente, se entiende por gelación a la formación de un gel que se produce cuando la dispersión homogénea presente en el sol inicial se torna rígida [16].

La síntesis sol-gel consiste en la formación de una red metal-oxo a partir de la polimerización controlada de un precursor inorgánico. Es un método “bottom up”, que permite obtener un sólido a partir de un precursor molecular. Con esta técnica, es posible diseñar las características del material modificando las variables de síntesis (tipo de precursor, solvente, temperatura, humedad, etc.). El hecho de utilizar condiciones de síntesis “suaves”, es decir, temperaturas y moderada presión atmosférica, y solventes acuosos u orgánicos permite la integración de funciones orgánicas o biológicas, o la obtención de fases amorfas o cristalinas metaestables, con porosidad y tamaño de poro controlados [16]. Un precursor es un reactivo que contiene la especie metálica que formará la red metal-oxo. Los precursores pueden ser de distintas clases, en función del grupo reactivo: sales ( $M_nA_m$ ), alcóxidos ( $M(OR)_m$ ) u organometálicos ( $MR_m$ ), donde M es el catión, A el anión y R una cadena alquílica. La solución precursora, o sol de partida, se forma con un precursor, que contenga el centro metálico de interés, en un solvente adecuado. Las estrategias de síntesis se diseñan en función de la reactividad de dicho precursor [16]. La obtención de un sólido desde una solución de un precursor se produce mediante dos reacciones: una de activación denominada hidrólisis y una de propagación llamada condensación. En particular, la hidrólisis del alcóxido ( $M(OR)_4$ ) consiste en la sustitución de grupos R por grupos hidroxilo (OH) (o grupos oxo (O) en medios muy básicos) en presencia de agua, obteniéndose como producto un centro metálico hidrolizado, como se muestra en la ecuación 1.1 [16].



Las reacciones de hidrólisis son más rápidas cuando se incrementan tanto la concentración del alcóxido como la relación agua/alcóxido y la temperatura. Sin embargo, la cantidad de agua y el grupo alquílico son los factores más importantes para controlar la velocidad de hidrólisis [17]. Una vez que los precursores disponen de posiciones hidrolizadas, éstas pueden reaccionar entre sí para formar puentes oxo o hidroxilo entre centros metálicos. En el primer caso la reacción se denomina oxolación (ver ecuación 1.2), si se libera agua, o alcoxolación (ver ecuación 1.3), si se libera un alcohol, y en el segundo se conoce como olación (ver ecuación 1.4) [16].



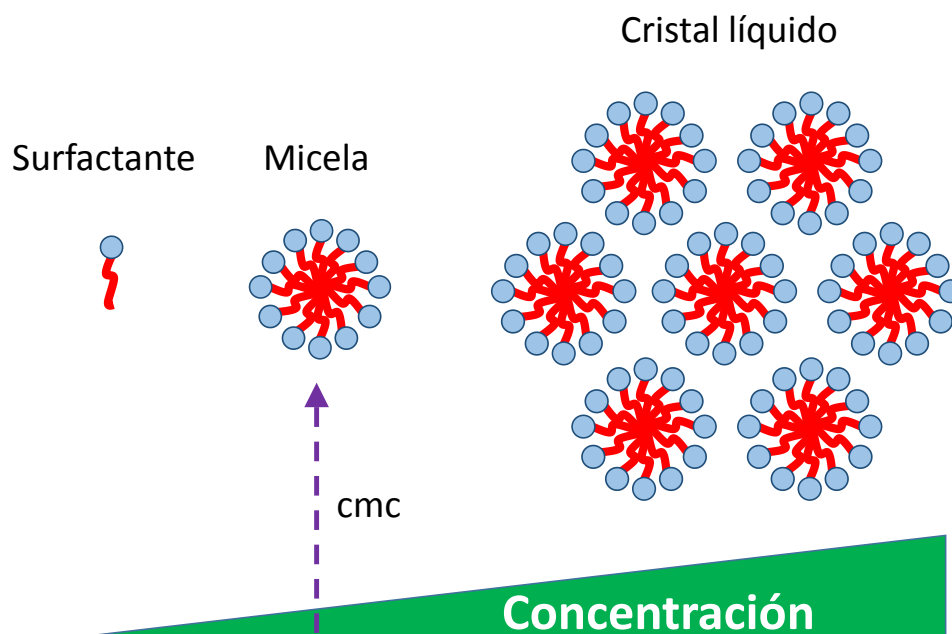


Es importante destacar que la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación pueden controlarse mediante el ajuste de algunas de las siguientes condiciones de reacción: precursor, tipo de solvente, pH, incorporación de complejantes o catalizadores y concentraciones de las distintas especies presentes en solución. En los alcóxidos de Si la hidrólisis es lenta y puede catalizarse en medio ácido o básico, la velocidad de condensación se minimiza para valores de pH entre 1 y 3. Para precursores de metales de transición, ambas reacciones son procesos rápidos y se requieren medios extremadamente ácidos (pH<1 para Ti) o la presencia de complejantes para evitar la condensación extendida [16].

### 1.2.2 Autoensamblado de surfactantes

La etimología de la palabra surfactante (del inglés “*surfactant*”) deriva de la conjunción de los vocablos ingleses “*surface active agent*” que describen la capacidad que presentan estos compuestos para minimizar la tensión superficial entre dos líquidos o entre un líquido y un sólido [18]. Los surfactantes utilizados en la síntesis de materiales mesoporosos son moléculas anfifílicas, es decir, cuentan con una sección hidrofílica y otra hidrofóbica. Estos surfactantes pueden ser de carácter iónico o no iónico. En el primer caso, la molécula está formada por una cabeza cargada (hidrofílica) y una cola hidrofóbica. En el segundo, generalmente se trata de copolímeros en bloque que están formados por una sucesión de cadenas hidrofóbicas e hidrofílicas [17].

En las soluciones precursoras, por ser diluidas, la probabilidad de interacción entre las moléculas de surfactante es muy baja. A medida que el solvente comienza a evaporarse, aumenta la concentración de surfactante y se incrementa la probabilidad de interacción entre estas moléculas que buscan una configuración más estable formando micelas, estructuras en las cuales los segmentos insolubles del surfactante se repliegan y los segmentos solubles quedan expuestos al medio. Estas micelas empiezan a aparecer cuando se alcanza una concentración conocida como concentración micelar crítica (cmc). A su vez, las micelas interactúan entre ellas minimizando la energía del sistema y organizándose en distintos arreglos regulares en el espacio mediante un proceso de autoensamblado para finalmente formar un cristal líquido [17]. En la Figura 1.1 se presenta un esquema de este proceso.

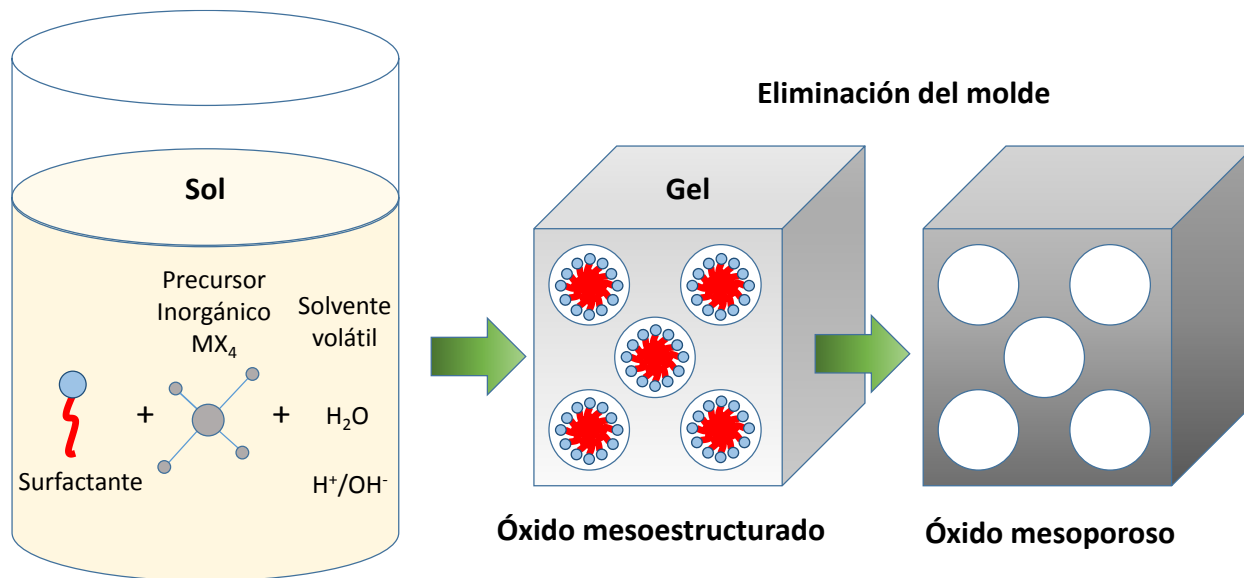


**Figura 1.1:** Esquema del proceso de autoensamblado, adaptado de las referencias [18, 19]. El círculo azul del surfactante corresponde a la sección hidrofílica y la línea curva roja a la sección hidrofóbica.

### 1.2.3 Películas de óxidos mesoporosos

En la síntesis de materiales mesoporosos se combina la técnica sol-gel con agentes estructurantes orgánicos (surfactantes) que se autoensamblan para formar cristales líquidos y generar el arreglo periódico de poros. El agente estructurante y las condiciones de síntesis son las variables que controlan el diámetro de poro y la estructura del arreglo de poros, respectivamente [17].

El proceso de formación y organización de las micelas cuando la concentración del entorno supera la cmc debido a la evaporación del solvente se denomina autoensamblado inducido por evaporación (AEIE) [16]. Una vez formadas las micelas, los aglomerados inorgánicos interactúan con la superficie hidrofílica de las micelas y las recubren. Luego el solvente se evapora y el material remanente está conformado por un depósito híbrido, formado por una matriz inorgánica poco consolidada con micelas orgánicas en su interior. En última instancia, para obtener el material cerámico mesoporoso resta consolidar el óxido, con temperatura o eventualmente aplicando dosis de RX de alta energía [20-23], y eliminar las micelas por calcinación o extracción con un solvente adecuado [17]. En la Figura 1.2 se exhibe un esquema que describe los pasos a seguir para obtener un óxido mesoporoso.

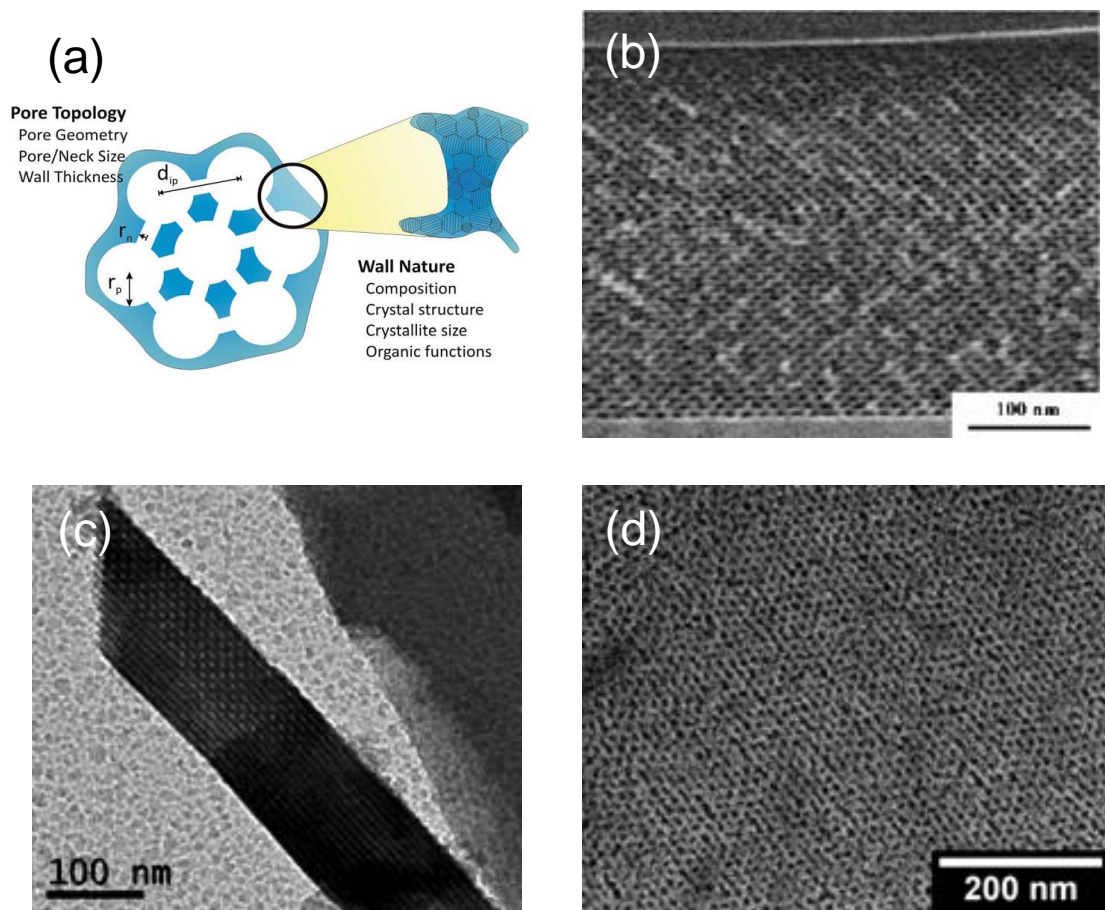


**Figura 1.2:** Esquema general del procedimiento de obtención de óxidos mesoporosos, adaptado de refs. [17-19].

El procesamiento de los materiales mesoporosos como películas delgadas ofrece la oportunidad de crear novedosos sistemas que combinan las ventajas habituales como tamaño de poro controlado, forma, simetría y superficie a medida con propiedades ópticas y soportadas en sustratos (Figura 1.3.a). La posibilidad de depositar cualquier sistema mesoporoso sobre un sustrato robusto allana el camino para el desarrollo de aplicaciones concretas [15, 24, 25]. La búsqueda de sistemas porosos que combinen una alta área superficial con buena estabilidad mecánica, tamaños de poro reproducibles e interconectados permitió a las PDM cumplir con los estrictos requisitos de la industria microelectrónica. Por ejemplo, los dieléctricos de baja- $k$  ( $\text{SiO}_2$  poroso) han reemplazado el dióxido de silicio como la capa dieléctrica de interconexión en los circuitos integrados actuales [26-28].

Desde un punto de vista cuantitativo, las PDM de sílice atrajeron mayor atención de los investigadores que las de otros óxidos. La sílice mesoporosa puede utilizarse en muchas aplicaciones, desde liberación controlada de medicamentos hasta tecnología de sensores, explotando las oportunidades ofrecidas por las arquitecturas mesoporosas híbridas, las cuales integran grupos orgánicos a matrices inorgánicas expandiendo las posibilidades de liberación controlada en materiales porosos [25, 29]. Algunos ejemplos de materiales mesoporosos de  $\text{SiO}_2$  procesados como films delgados se muestran en la Figura 1.3. Una imagen de microscopía electrónica de barrido de una sección transversal de un film de  $\text{SiO}_2$  soportado, con un arreglo de poros hexagonal 2D, se muestra en la Figura 1.3.b. En la Figura 1.3.c, se presenta una imagen de TEM de un film moldeado de  $\text{SiO}_2$  con ordenamiento cúbico de mesoporos.





**Figura 1.3:** (a) Dominios funcionales relevantes de PDM, y sus propiedades controlables adaptada de ref. [12]. (b) Imagen HRSEM que muestra la sección transversal de la película delgada soportada de  $\text{SiO}_2$ , con una matriz de poros 2D-hexagonal (agente estructurante: P123) [30]. (c) Imagen TEM de película delgada mesoporosa de  $\text{SiO}_2$ , con orden cúbico de poros (agente estructurante: F127). (d) Imagen de vista superior de FESEM de la película de  $\text{TiO}_2$ , que presenta el meso orden de los poros cúbicos centrado en el cuerpo (agente estructurante: F127).

El sistema mesoporoso de óxidos de metales de transición más estudiado es  $\text{TiO}_2$ . Este óxido es uno de los materiales más promisorios en términos de utilización industrial incluyendo pinturas, óptica, implantes (como recubrimiento de pasivación) y cosméticos. En muchos de estos casos, se requiere que sea procesado como film delgado [31-36]. Las PDM de  $\text{TiO}_2$  se han estudiado para diversas aplicaciones en celdas fotovoltaicas, fotocátalisis, sensado y electrónica. Un ejemplo de un film mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  con ordenamiento de poros tipo cúbico centrado en el cuerpo se muestra en la Figura 1.3.d.

Otros óxidos mesoporosos fueron explorados logrando progresos significativos en la comprensión de las distintas variables que gobiernan la formación del film y expandiendo las fronteras del conocimiento en ciencia básica y en aplicaciones tecnológicas [37]. Por ejemplo, el  $\text{ZrO}_2$  mesoporoso fue ampliamente estudiado, aunque existan menos publicaciones que para el sistema  $\text{TiO}_2$  [38-40]. La zirconia es un material atractivo que exhibe muy buena resistencia térmica y química, alto índice de refracción y relativamente alto coeficiente de expansión térmica que lo hacen apropiado para recubrimiento de metales. La combinación con otros

óxidos (yttria, ceria, alúmina) permite obtener zirconia estabilizada con potenciales aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido y catálisis [40-43]. También, films de  $\text{HfO}_2$  mesoporoso fueron estudiados, principalmente debido a su posible aplicación como dieléctrico de alta-k [44-47]. El  $\text{HfO}_2$  ha sido adoptado como dieléctrico de compuerta en dispositivos avanzados de silicio y además se ha evaluado su uso para el desarrollo de memorias resistivas (RRAM) de acceso aleatorio [44]. Finalmente, se estudiaron films mesoporosos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  con la idea de desarrollar electrodos para baterías de Li-ión [48].

Entre todas las aplicaciones mencionadas, la implementación de films mesoporosos como sensores es la más destacada, ya que la gran área superficial que presentan se traduce en un aumento notable de la capacidad de sensado. Se han desarrollado sensores electroquímicos basados en films mesoporosos, como detectores de humedad y de moléculas específicas como alcoholes, amonio, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno en fase gaseosa. La estabilidad química y mecánica de los films son dos propiedades de gran importancia para aplicaciones tecnológicas. En general, los films mesoporosos de sílice tienen una durabilidad química y resistencia mecánica limitada en condiciones hidrolíticas lo cual limita su campo de aplicación. En cambio, para óxidos de metales de transición y films híbridos la estabilidad es mucho mayor y representan una alternativa adecuada para la síntesis de estructuras más estables y con características novedosas [49]. Fundamentalmente, las propiedades que hacen atractivos a estos films son la gran área superficial que presentan, su porosidad controlada y la gran flexibilidad en la composición y el diseño de la superficie porosa. En definitiva, las características únicas de estos materiales más sobresalientes son:

- Matrices inorgánicas versátiles: films de óxidos simples, mixtos, estructuras cristalinas o amorfas, films híbridos orgánico-inorgánico, etc.
- Gran área superficial: característica de los films heredada de los materiales mesoporosos en general.
- Forma de poros modulable: pueden obtenerse distintos tamaños, arreglos y formas.
- Superficies con propiedades específicas: la superficie porosa de los films puede tener una funcionalidad orgánica o inorgánica, inerte o activa, entre otras.
- Facilidad de procesamiento.

En base al principio de autoensamblado, se han desarrollado numerosas técnicas de deposición [50-52]; entre ellas dip y spin coating son las más empleadas, pero se aplican otros métodos que también permiten la obtención de films ordenados como: spray-coating, nanocasting, entre otras [49].

En el campo de los films mesoporosos se han logrado grandes avances, entre los cuales podemos destacar:

- Conocimiento de la síntesis y el procesamiento de films delgados mesoporosos ordenados de diversos óxidos:  $\text{SiO}_2$  y de metales de transición [17, 19].
- Estudios sobre el efecto de la variación en los parámetros que controlan el proceso AEIE. Estas investigaciones han permitido el desarrollo de films mesoporosos con diversas características en el grado de ordenamiento, tamaño de poros, porosidades y espesores diversos [17, 19].
- La mayoría de los films mesoporosos de diversos óxidos se encuentran caracterizados a nivel estructural y superficial [17, 19].
- La accesibilidad de los films mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  ha sido probada mediante funcionalización [17, 19].
- Se han desarrollado films híbridos orgánicos-inorgánicos por distintas técnicas y con distintas moléculas funcionalizantes brindando una gran variabilidad en las características de las superficies porosas [17, 19].
- Se ha logrado un gran avance en la síntesis de óxidos mixtos de metales de transición-Si.
- Para aplicaciones en fotocatalisis, se encuentra probada la obtención de films de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso con diferentes grados de cristalización (anatasa) [17, 19].
- Las propiedades de sorción para films diversos óxidos mesoporosos han sido caracterizadas, permitiendo obtener información más detallada acerca de la estructura mesoporosa [49].

### **1.3 Propiedades mecánicas de recubrimientos**

El estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas de materiales nanoestructurados es un aspecto fundamental cuando se consideran las distintas aplicaciones para las cuales fueron desarrollados: sensores, celdas solares, procesos de separación, superficies protectoras, catalizadores, etc. La caracterización mecánica de estos sistemas conlleva cierta complejidad porque involucra el análisis de superficies reactivas, masas pequeñas, presencia de rugosidad e interacciones con sustratos, entre otros inconvenientes. A continuación se describirán las principales propiedades mecánicas que se estudian en recubrimientos nanoestructurados y las técnicas que se utilizan para caracterizarlos.

### 1.3.1 Teoría

Las propiedades mecánicas como el módulo de Young (E) y el módulo de dureza (H) son parámetros de profundo interés en la selección de materiales adecuados para resolver problemas específicos. Asimismo, se encontró que la relación H/E es un parámetro muy significativo para caracterizar el desgaste [53-56]. El módulo elástico (también llamado módulo de Young) es una medida de la resistencia de un material a la deformación elástica. Esta resistencia está dada por las fuerzas de enlace interatómico entre átomos adyacentes. El módulo elástico puede medirse tanto bajo la acción de cargas de tracción como de compresión [57, 58]. Cuando un material es deformado elásticamente en forma lineal, se produce un cambio en la dimensión lateral. La relación entre la deformación lateral  $\varepsilon_x$  con respecto a la deformación axial  $\varepsilon_y$  se define como la relación de Poisson ( $\nu = -\varepsilon_y/\varepsilon_x$ ). En el caso particular de cerámicos y vidrios,  $\nu$  está en el rango de 0.18-0.30 [58]. En materiales multifásicos, debe tenerse en cuenta los módulos de cada fase. Hay diversos modelos como el de Voigt [59], Reuss [60] y Hashin-Shtrikman [61]. Los límites de Hashin-Shtrikman (HS) son la mejor aproximación para establecer una cota del módulo elástico efectivo en materiales multifase [61]. Este modelo puede usarse en materiales porosos considerando que una de las fases está compuesta por aire (poros) con módulo elástico igual a cero, lo cual reduce la expresión del límite superior de HS y elimina el límite inferior HS [62, 63].

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica permanente. En términos prácticos, mide cuán resistente es un material a la formación de una impresión superficial permanente por un indentador. Existen diferentes tipos de dureza dependiendo del procedimiento utilizado para realizar el ensayo [57, 58].

El comportamiento mecánico de los vidrios comunes se describe generalmente como frágil y puramente elástico. En el caso de vidrios porosos, aunque el comportamiento elástico y la fragilidad se mantienen, sus características mecánicas son inferiores debido a la presencia de volumen poroso [64]. Los aerogeles, sin embargo, son considerados frágiles y elásticos en tracción, pero se ha encontrado comportamiento plástico cuando son ensayados mediante tensiones de compresión. Esta plasticidad está relacionada principalmente a características estructurales de los sólidos porosos [65].

La porosidad es una variable fundamental que permite ajustar algunas propiedades como la constante dieléctrica (k) [66] o la accesibilidad [67], pero al mismo tiempo afecta el comportamiento estructural y las propiedades mecánicas [63, 68]. Un caso arquetípico es el desarrollo de materiales dieléctricos de baja k en los cuales se genera porosidad intencionalmente para disminuir la constante dieléctrica. Como consecuencia, hay una

reducción sustancial en las propiedades elásticas que acompaña el incremento del volumen poroso y esto representa uno de los principales desafíos para solucionar en este campo de investigación [69, 70]. El requerimiento de mayor porosidad minimizando el detrimento de las propiedades mecánicas es esencial para el desarrollo de aplicaciones tales como recubrimientos catalíticos o biocompatibles, celdas de combustible, electrodos fotovoltaicos, sensores selectivos o membranas, materiales con baja- $k$  y bajo índice de refracción. En todos los casos mencionados, el comportamiento mecánico es uno de los aspectos más críticos [24, 26, 63, 71]. El efecto de la porosidad es evidente cuando se comparan los trabajos reportados en la literatura; los aerogeles [72-76] que presentan muy altas porosidades (50-99%), exhiben valores de módulo elástico y dureza menores en varios órdenes de magnitud que los films mesoporosos (P~30-50%) [63, 77-80] o los densos [81-83], como se muestra en la Tabla 1.1.

Material	Porosidad (%)	E (GPa)	H (GPa)
SiO <sub>2</sub> aerogeles	50-99 [72, 73]	0.01-0.1 [72-75]	0.002-0.03 [73-75]
Películas mesoporosas de SiO <sub>2</sub>	35-50 [63, 77-79]	10-20 [63, 77-79]	0.15-1.5 [77-79]
Películas densas de SiO <sub>2</sub>	0-10 [84]	40-75 [81, 82]	3-7 [81, 82]
Aerogeles de TiO <sub>2</sub>	-	0.001-0.004 [76]	-
Películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub>	32-44 [80]	60-100 [80]	2.8-3.4 [80]
Películas densas de TiO <sub>2</sub>	0-10 [84]	119-209 [83]	4-13 [83]

**Tabla 1.1.** Propiedades mecánicas de aerogeles y de películas densas y mesoporosas obtenidas por sol-gel.

Desde las aplicaciones potenciales hasta en los prototipos experimentales, la estabilidad mecánica, la porosidad y la adhesión de las películas delgadas soportadas en sustratos son tres factores críticos para asegurar la robustez y la confiabilidad del producto. En este sentido, el rendimiento de recubrimientos y circuitos microelectrónicos compuestos por estructuras multicapas de films delgados tiene una fuerte dependencia de las propiedades mecánicas de films, sustratos e interfaces. De hecho, las propiedades interfaciales, que incluyen resistencia a la fractura, resistencia mecánica y adhesión, también deben considerarse. Por lo tanto, la caracterización de cada capa y la comprensión de todos los procesos involucrados en la evolución de fisuras, comportamiento de adhesión y delaminación de películas delgadas que

soportarán tensiones de tracción y de compresión son extremadamente importantes para evaluar posibles aplicaciones [85, 86]. Sin embargo, existen limitaciones para medir las propiedades mecánicas en películas delgadas entre las que se pueden mencionar la escasez de masa, la influencia del sustrato en la medición y los efectos de confinamiento [68, 87, 88].

### ***1.3.2 Técnicas experimentales para caracterizar propiedades mecánicas de recubrimientos***

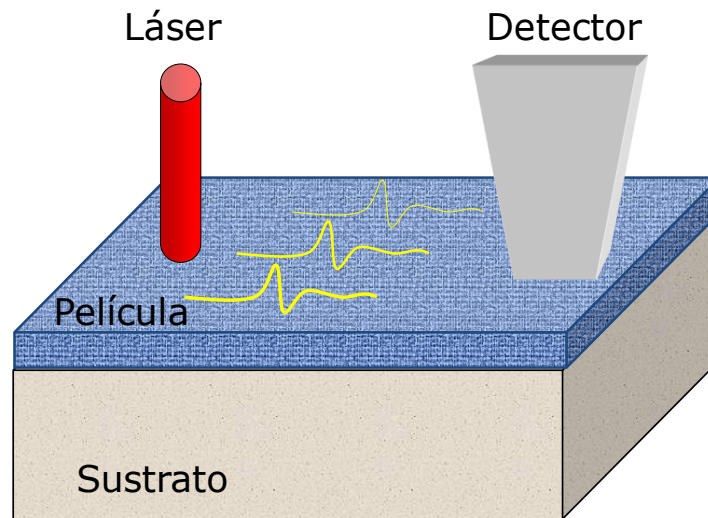
Diversas técnicas experimentales, basadas en diferentes modelos físicos, han sido empleadas para evaluar las propiedades mecánicas de PDM con alta precisión. Algunas de ellas pueden utilizarse en materiales tanto densos como porosos dado que no dependen de fenómenos de adsorción química o física. Las ondas acústicas superficiales (OAS), que aprovechan la interacción entre las ondas acústicas y el film en la interface film/sustrato [28, 89-91], y la dispersión de luz Brillouin, la cual hace uso de la dispersión inelástica de luz monocromática con la materia [69, 92, 93], pertenecen a este grupo. Ambos métodos son considerados no-destructivos y pueden proveer información para calcular E. La nanoindentación (NI), también llamada indentación instrumentada, es casi no-destructiva (deja improntas de poca profundidad en la muestra luego de realizar los experimentos), y puede lograr mediciones de E y H en el mismo ensayo con un daño mínimo en la muestra [63, 87]. Un segundo grupo de técnicas requieren cierto grado de mesoporosidad para llenar con un solvente e inducir la condensación capilar, deformando el material en dirección perpendicular al sustrato. La porosimetría elipsométrica ambiental (PEA) fue usada para medir E de PDM durante los últimos quince años [94-96]. Más recientemente, se desarrollaron técnicas basadas en rayos X explotando las facilidades que brindan las fuentes de luz sincrotrón [97, 98]. Cada método tiene sus ventajas y limitaciones que lo hacen útil para ciertas situaciones e inapropiado para otras.

En esta sección se describirán brevemente las técnicas experimentales más comúnmente utilizadas para determinar propiedades mecánicas de PDM y se profundizará la explicación de PEA y NI por ser las dos técnicas utilizadas en el presente trabajo de tesis.

#### ***1.3.2.1 Ondas acústicas superficiales (OAS)***

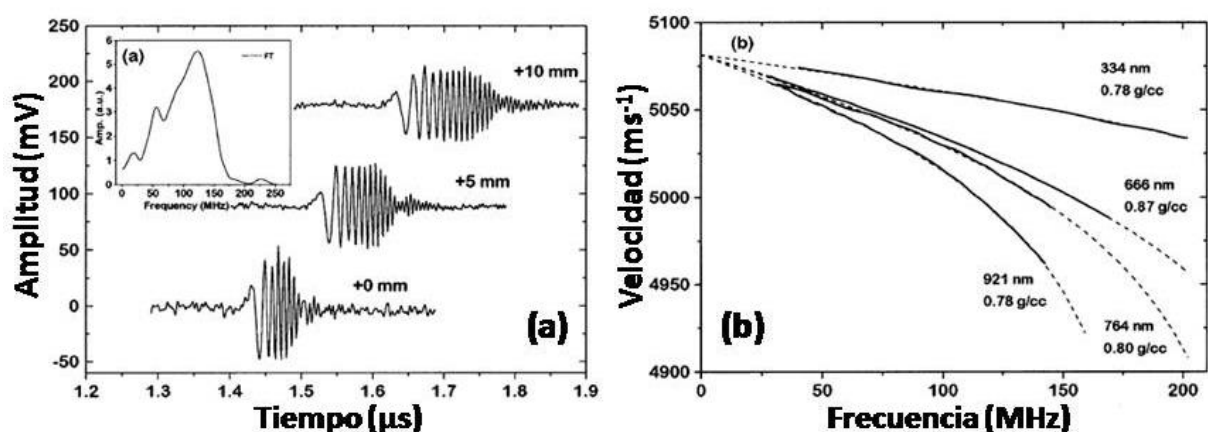
Las OAS son generadas termoelásticamente por la absorción de energía de un pulso laser en la interfaz capa/sustrato. Es una técnica precisa y no destructiva para la determinación del módulo elástico de películas delgadas densas y porosas [91, 92, 99]. La energía de las OAS decae exponencialmente con la distancia desde la superficie y con la frecuencia [100]. Las señales de OAS pueden detectarse tanto por transductores interdigitados [101], interferómetros ópticos [102], rayos X [103], haz de electrones, haz atómico [104] o transductor piezoeléctrico [105],

siendo este último un método simple y ampliamente utilizado [68]. Se exhibe una descripción de una configuración experimental SAW típica en la Figura 1.4.



**Figura 1.4:** Configuración experimental esquemática de OAS.

El paquete de OAS se propaga a través de la película y el sustrato. Sin embargo, las ondas de frecuencia diferente interactúan con el sistema de capa/sustrato de forma diferente y, por lo tanto, la velocidad de la onda depende de la frecuencia en que el paquete de ondas se dispersa. La forma de esta curva de dispersión es característica de las propiedades elásticas del sistema [91]. En la Figura 1.5, se muestran gráficos de amplitud versus tiempo y velocidad versus frecuencia correspondientes a experimentos de OAS [91].

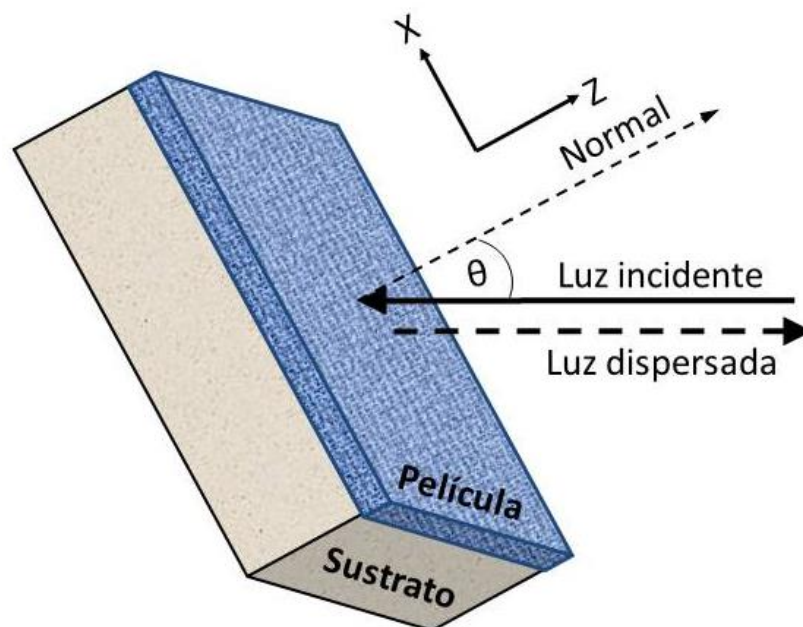


**Figura 1.5:** (a) Paquetes de OAS detectados a diferentes distancias de propagación relativas en un aerogel de  $\text{SiO}_2$  sobre sustrato de silicio (001) y (b) curvas de dispersión típicas calculadas a partir de la evolución de paquetes de onda OAS para diferentes espesores de capa, adaptada de la ref [91].

Las principales limitaciones de esta técnica están relacionadas con la fabricación de los dispositivos, el aislamiento de muestras del ruido o las vibraciones y el procesamiento de las señales medidas.

### 1.3.2.2 *Dispersión de luz Brillouin (DLB)*

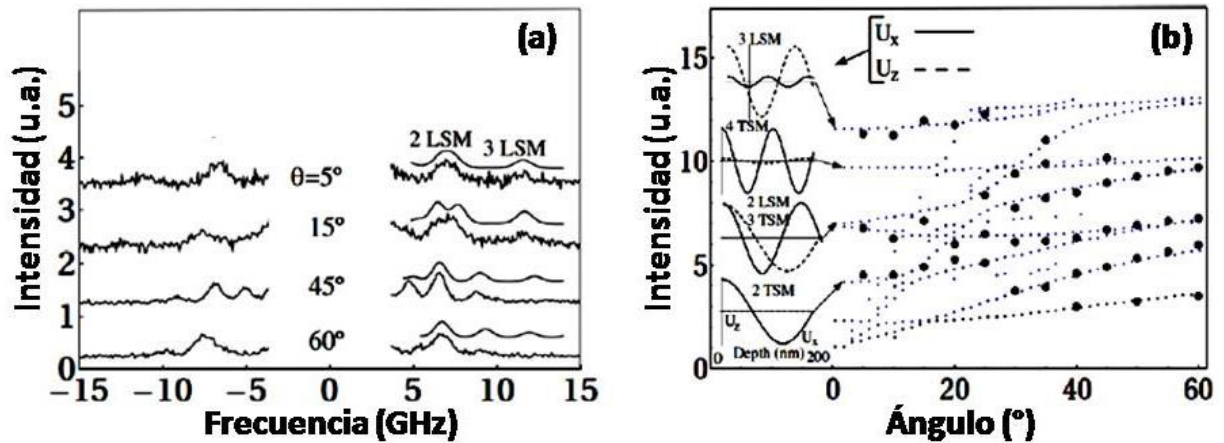
La DLB es la dispersión inelástica de la luz láser monocromática por fonones en el rango de frecuencia de los GHz. Los requisitos de alta resolución se logran mediante el uso de interferómetros multitrayecto en tándem de tipo Fabry-Pérot. La DLB puede registrar numerosas resonancias elásticas con excitación térmica en una sola medición. Estas resonancias elásticas están relacionadas con las características geométricas y el comportamiento elástico de la muestra. Por lo tanto, al procesar estos datos, se pueden calcular las propiedades elásticas del material [106]. En la Figura 1.6 se muestra una descripción de una configuración experimental típica de la DLB. El rayo láser incidente forma un ángulo de dispersión  $\theta$  con la normal de la muestra. A bajos valores de  $\theta$ , se observaron modos estacionarios longitudinales y transversales (LSM y TSM) dentro de la película, con los respectivos componentes de desplazamiento perpendicular ( $U_x$ ) y paralelo ( $U_z$ ) a la normal de la película. A medida que  $\theta$  aumenta, las ondas estacionarias se transforman en ondas viajeras con el vector de onda predominantemente en el plano, a lo largo de la dirección  $x$  [107].



**Figura 1.6:** Esquema de la configuración experimental de DLB.

Un ejemplo de los datos obtenidos para una película de SiOC:H porosa se muestra en las Figuras 1.7.a y b [107].





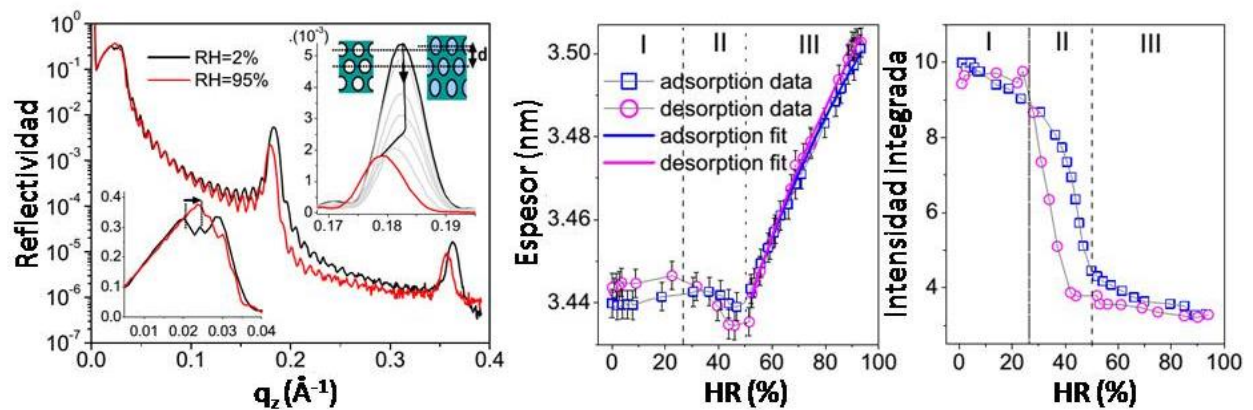
**Figura 1.7:** (a) Espectros DFB Stokes y anti-Stokes y (b) variación de las frecuencias de modo con el ángulo de dispersión  $\theta$  para una película de 200 nm de espesor de SiOC poroso con 33.5% de porosidad, adaptada de la ref [107].

Esta técnica tiene algunas ventajas: se puede aplicar a muestras extremadamente pequeñas, se pueden realizar experimentos a altas temperaturas y presiones y se puede usar para evaluar materiales frágiles. Sin embargo, se requieren muestras transparentes y las mediciones de atenuación son muy difíciles de interpretar.

### 1.3.2.3 Técnicas basadas en rayos X

Se han desarrollado diferentes técnicas basadas en rayos X para medir la deformación mecánica de películas porosas. Para el caso particular del films mesoporosos, se aprovecha la deformación inducida por la condensación capilar de un adsorbato (agua) dentro de la red de poros altamente organizados. Se desarrollaron dispositivos experimentales para controlar la humedad relativa (HR) en la muestra mientras interactuaban con rayos X incidentes en una geometría específica dependiendo de la técnica de medición.

El uso de la reflectividad de rayos X (XRR) para medir las propiedades mecánicas de las películas mesoporosas fue propuesto por Dourdain et al. en 2008 [97]. En este caso, la deformación de las películas delgadas de sílice mesoporosa se controló in situ por XRR, que normalmente se usaba para acceder a las propiedades estructurales de la película porosa muy delgada. Las muestras se montaron en una celda especial adaptada a las mediciones de XRR que controla la HR. Las isothermas de agua se midieron variando la HR y midiendo la reflectividad de rayos X en cada muestra. El espesor de la película produce batidos de Kiessig, mientras que la periodicidad del apilamiento de los poros produce reflexiones de Bragg. La ubicación y la intensidad de los picos de Bragg cambian con la variación de HR durante la adsorción y desorción de agua (ver Figura 1.8). Posteriormente, se dedujo el módulo elástico de la película a partir de la deformación de los poros atribuida a la presión capilar conocida. El valor  $E$  medido fue  $(4,5 \pm 0,5)$  GPa durante la adsorción y  $(4,8 \pm 0,5)$  GPa durante la desorción [97].



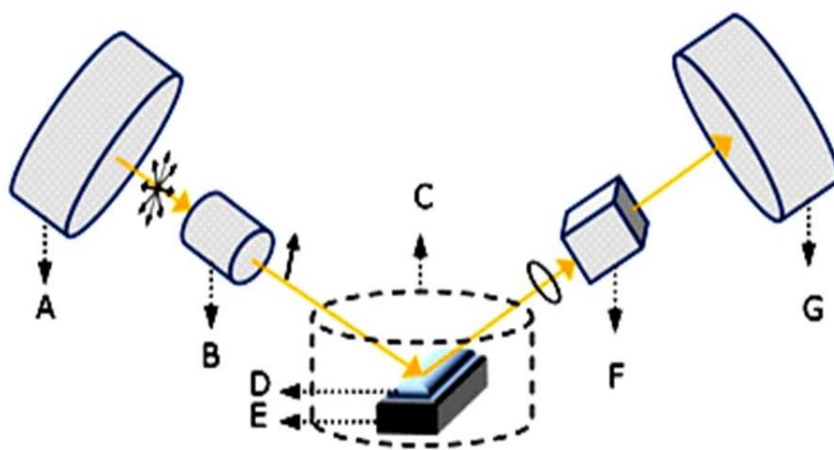
**Figura 1.8:** (a) XRR medido a RH = 2% y RH = 95% y (b) evolución del espaciado  $d$  y (c) intensidad integrada del pico de Bragg como función de RH para una película de sílice mesoporosa, adaptada de la ref. [97].

Más recientemente, Sharifi et al. [98] investigaron la respuesta mecánica de dos películas ordenadas de sílice mesoporosa sobre sustratos de silicio utilizando dispersión de rayos X a bajo ángulo con incidencia rasante in situ (GI-SAXS) durante el cambio de humedad relativa. A partir de la curva deformación-HR, se puede obtener una constante elástica de la estructura porosa llamada "módulo de carga porosa" dividiendo la presión capilar en los poros por la tensión medida. Los módulos así medidos fueron  $(1,5 \pm 0,2)$  GPa, cuando se usa la rama de desorción de la cepa-HR [98]. Estas técnicas basadas en RX permiten determinar orden en la mesoescala y calcular  $E$ , manteniendo la integridad estructural de las muestras. Como contrapartida, son lentas, requieren un adecuado control de la HR y facilidades complejas como las de un Síncrotrón.

#### 1.3.2.4 Porosimetría Elipsométrica Ambiental (PEA)

La elipsometría es una técnica óptica que mide el cambio en el estado de polarización de la luz al interactuar con una muestra. Se miden dos variables principales conocidas como  $\Psi$  y  $\Delta$ . Estos valores representan la relación de amplitud ( $\Psi$ ) y la diferencia de fase ( $\Delta$ ) entre ondas de luz conocidas como ondas de luz polarizadas p y s [108]. En un experimento típico los parámetros ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) se miden para un rango de longitudes de onda. Luego de realizar las mediciones, se define un modelo teniendo en cuenta las diferentes capas que forman la muestra y el sustrato sobre el que está soportada. Este modelo requiere especificar los valores de espesor, índice de refracción y coeficiente de extinción para cada capa como semillas. Finalmente, las mediciones experimentales deben ajustarse al modelo, para obtener el espesor de la película y el índice de refracción. Las ventajas de esta técnica no destructiva son su rapidez y su alta precisión (sensibilidad en el espesor de  $\sim 0.01$  nm). Sin embargo, a pesar de no necesitar una referencia, es necesario utilizar un modelo para calcular los parámetros y esto complica el análisis de los datos. Con respecto a los requisitos de la muestra, la rugosidad superficial debe ser muy baja. En el caso especial de películas delgadas y estructuras de múltiples capas, la luz incidente debe reflejarse en el sustrato para lograr una buena medida [108].

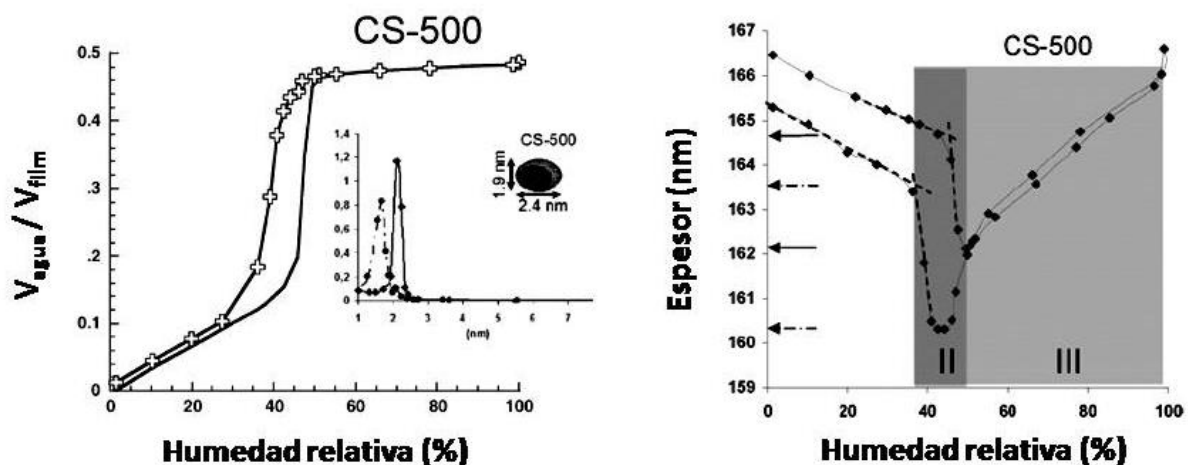
Si al experimento de elipsometría se agrega una cámara para controlar la HR, se pueden realizar experimentos de adsorción de agua; esta subtécnica se conoce como Porosimetría Elipsométrica Ambiental (PEA). En la Figura 1.9 se muestra una representación de un elipsómetro adaptado para realizar esta técnica.



**Figura 1.9:** Representación de un elipsómetro adaptado para realizar PEA. A: fuente de luz, B: polarizador, C: cámara de humedad controlada, D: película, E: sustrato, F: analizador y G: detector. Adaptada de la ref. [109].

A partir de las isothermas de adsorción-desorción de agua que pueden obtenerse mediante PEA se puede calcular la porosidad y la distribución del tamaño de poro (ver Figura 1.10.a) [110].

De manera similar al cálculo de  $E$  utilizando técnicas de RX, la PEA permite medir el cambio en el espesor de la película porosa durante un experimento de adsorción-desorción de agua y calcular el  $E$ . Mogilnikov y Baklanov publicaron un trabajo seminal sobre la determinación del módulo de Young de películas de bajo- $k$  porosas de  $\text{SiO}_2$  por PEA usando tolueno como adsorbato [94]. En ese trabajo se desarrolló un modelo basado en la combinación de las ecuaciones de Kelvin y Young-Laplace para calcular el módulo de Young a partir de la variación del espesor del film durante la condensación capilar [94]. Boissière y sus colegas propusieron una mejora del modelo anterior teniendo en cuenta la corrección de Tolman de la tensión superficial del agua para dominios de alta curva y factores geométricos para evaluar la influencia de la anisotropía de poros [95]. El ajuste de la curva debe realizarse en la zona donde se produce la relajación progresiva de la tensión capilar (área III en la Figura 1.10.b). Estos modelos se explican con mayor nivel de detalle en el Capítulo 2.



**Figura 1.10:** (a) Isotherma de adsorción-desorción de agua y distribución del tamaño de poro (recuadro) y (b) película espesor en función de la humedad relativa para muestras de sílice mesoporosas, adaptados de la ref. [95].

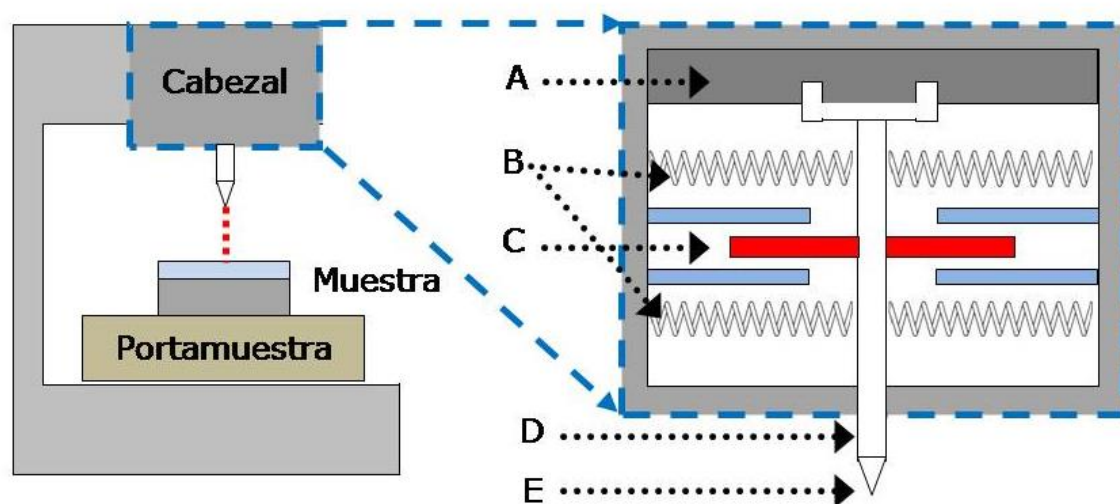
El carácter no destructivo, la alta precisión de las medidas y la independencia de la rigidez del sustrato son las principales fortalezas de PEA, mientras que la dependencia de un modelo es la principal desventaja, además de la necesidad de medir el sustrato para definir este modelo con precisión.

### 1.3.2.5 Nanoindentación (NI)

La indentación instrumentada o nanoindentación evolucionó a partir de la prueba de indentación convencional, que consiste en aplicar una carga sobre una muestra utilizando una punta de geometría conocida y medir la impronta permanente que queda en la superficie del material. En el caso de la nanoindentación, tanto la carga (generalmente medida en mN) como el desplazamiento (expresado en nm) son controlados. A medida que se aplica una carga creciente, el indentador penetra en la muestra una distancia desde la superficie en el rango nanométrico (hasta 2000 nm típicamente).

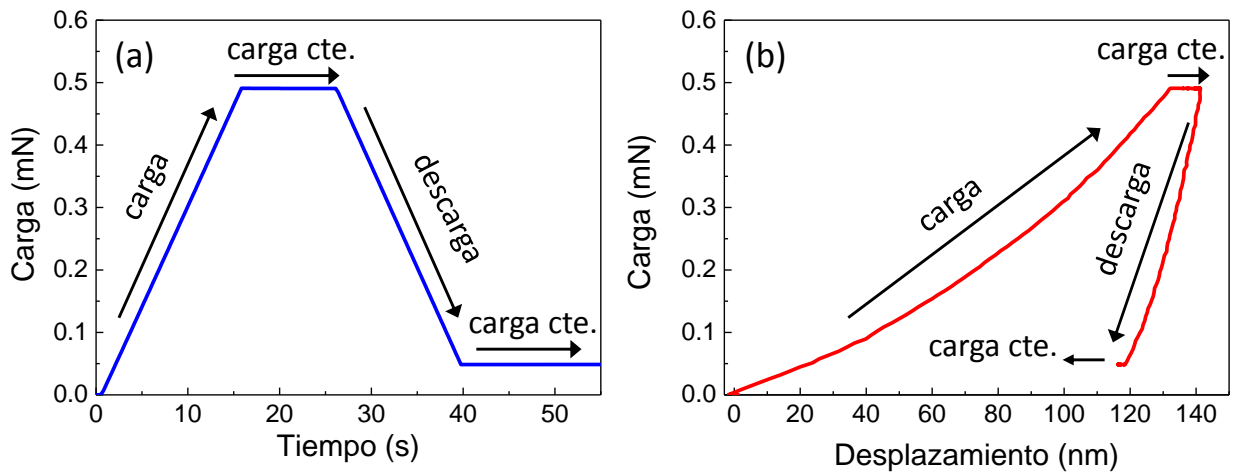
A pesar de que la nanoindentación es un método rápido y sencillo para medir el módulo elástico y la dureza simultáneamente, el espesor de la película es una limitación debido a la influencia del sustrato. Existe una regla general sobre el desplazamiento máximo que recomienda no indentar más del 10% del espesor de la película para superar este problema. Además, se han desarrollado muchas mejoras de hardware para lograr una mejor resolución en la nanoescala (espesores menores a 300 nm) [111-114].

Un nanoindentador convencional se compone de un armazón, una cabeza que soporta el indentador y un portamuestra, como se exhibe en la Figura 1.11.



**Figura 1.11:** Esquema de un nanoindentador, A: bobina e imán, B: resortes, C: medidor de capacitancia, D: soporte del indentador y E: punta o indentador.

En un ensayo típico de NI se elige un método hasta carga máxima (control por carga) o hasta desplazamiento máximo (control por desplazamiento) y se definen distintos segmentos de carga, mantenimiento a carga constante y descarga. En general, los ensayos se realizan aplicando el método ISO, que se explicará con mayor nivel de detalle en el Capítulo 2. En la Figura 1.12 se describen las curvas carga-tiempo y carga-desplazamiento de un ensayo convencional de nanoindentación.



**Figura 1.12:** Curvas (a) carga-tiempo y (b) carga-desplazamiento de una película delgada mesoporosa medida por NI.

Finalmente, a partir de la curva carga y descarga de la Figura 1.12.b, se pueden calcular  $E$  y  $H$  de la muestra aplicando el modelo de Oliver y Pharr y el método ISO [115].

Para realizar los cálculos para obtener el módulo de elasticidad y la dureza de la muestra, se deben conocer ciertos parámetros. El área de contacto entre el indentador y la muestra es uno de estos valores. En ensayos típicos de indentación, el área de contacto se obtiene mediante mediciones directas de la impresión residual que queda en la superficie de la muestra al retirar la carga, mientras que en los ensayos de nanoindentación, el área de contacto se mide indirectamente aplicando la función de calibración del indentador a la profundidad de penetración (medida durante el ensayo) que proporciona una medición indirecta del área de contacto a carga máxima [87, 111, 113, 115, 116].

Se han desarrollado varios modelos para determinar E y H de la película a partir de experimentos de indentación. Si la película es lo suficientemente gruesa como para ser tratada como un material “bulk”, entonces se usa el análisis de Oliver y Pharr [115]. Doerner y Nix fueron los primeros en proponer un modelo para calcular el módulo de la película sin considerar los efectos del sustrato [117, 118]. Posteriormente, y hasta la actualidad, se reportaron modelos mejorados [118-129]. Finalmente, se han propuesto algunos modelos para el caso muy especial de los sistemas multicapa [128-130].

Las propiedades tribológicas de las películas delgadas también se pueden evaluar mediante nanoindentación. Para ello, se utilizan tres índices adimensionales: trabajo plástico realizado en relación al trabajo total (trabajo plástico + trabajo elástico) denominado índice de plasticidad, relación H/E y profundidad residual hasta la profundidad máxima de indentación ( $h_r/h_{max}$ ). El índice de plasticidad tiene algunas ventajas sobre los demás: no requiere la determinación de la función de área y la curva completa de carga se usa para el cálculo de índice en lugar de ajustar la curva de descarga solamente, como se suele hacer para calcular E [131].

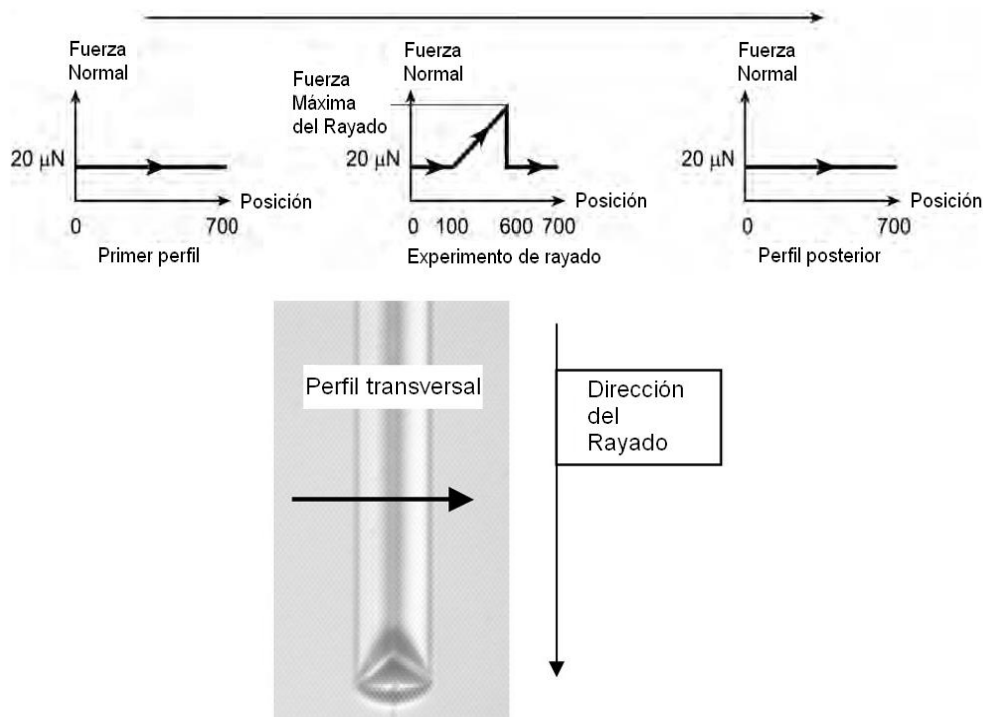
En líneas generales, NI es un experimento rápido que permite obtener E y H en la misma ejecución y ofrece la posibilidad de obtener parámetros relacionados con el desgaste como carga crítica, profundidad residual, altura de apilamiento; aunque se debe tener especial cuidado con el efecto del sustrato y el aislamiento del ruido.

### ***1.3.3 Técnicas experimentales para caracterizar propiedades tribológicas de recubrimientos***

Existen distintas técnicas para caracterizar el comportamiento tribológico de un material. En la macroescala, generalmente se utiliza una configuración del tipo bola sobre disco o “ball-on-disc”, en la cual una bola de cerámica se desliza varias veces sobre la superficie de la película y se cuenta el número de ciclos que el material puede resistir antes de presentar una falla, evaluando así su resistencia al desgaste. En este ensayo, los mecanismos de desgaste se determinan mediante observaciones de las marcas con microscopía óptica o electrónica [132]. El ensayo de dureza del lápiz es otra técnica que se utiliza para determinar la resistencia al rayado de una superficie. El mismo consiste en arrastrar la punta de un lápiz sobre la superficie de la muestra. Se utilizan distintos tipos de lápices, desde 6B (el más blando) hasta 10H (el más duro). El valor que se registra es el del lápiz más duro que no logra rayar la superficie del recubrimiento. Este ensayo es un método cualitativo [132].

En la microescala, una forma de evaluar el comportamiento tribológico es realizando ensayos de rayado utilizando un nanoindentador. En este caso, un ensayo de rayado estándar consta de cuatro fases (las tres primeras se describen en la parte superior de la Figura 1.13):

1. Primero se realiza un perfil inicial de la superficie aplicando una carga muy pequeña (alrededor de  $20\ \mu\text{N}$ ), para obtener la morfología original de la superficie antes del rayado.
2. Luego, a lo largo del mismo camino, se incrementa la fuerza normal desde un valor inicial ( $0\ \text{mN}$ ) hasta un valor máximo ( $200\ \text{mN}$ ).
3. Posteriormente, se realiza un último perfil aplicando una fuerza muy pequeña con el fin de medir la deformación residual de la impronta.
4. Finalmente, un perfil transversal (a lo ancho de la raya) permite obtener la sección de la impronta y ayuda a evaluar la deformación plástica, como se muestra en la parte inferior de la Figura 1.12 [133].



**Figura 1.13:** Los primeros tres pasos del ensayo de rayado (superior) y el perfil transversal (inferior) [133].

El ensayo de rayado brinda información acerca del desgaste que sufre un material como la carga crítica, permite determinar si hay fracturas en materiales “bulk” o si se producen delaminaciones en el caso de películas soportadas sobre sustratos. A su vez, permite medir parámetros relacionados con la deformación plástica producida durante el ensayo como profundidad residual, altura de apilamiento [133].



## 1.4 Objetivos del trabajo de tesis

En este trabajo de tesis se estudiarán las propiedades mecánicas y tribológicas de materiales texturados en diferentes escalas: films delgados con micro y mesoporosidad y paredes amorfas o nanocristalinas, micropartículas anisotrópicas, materiales nanocompuestos metal-polímero y recubrimientos micrométricos con rugosidades en la macroescala. En primer lugar, se desarrollarán los métodos de medición de estas propiedades. Luego, se aplicarán los procedimientos desarrollados para comprender la interrelación entre estructura y propiedades mecánicas.

En primer lugar, para entender la influencia de las variables estructurales en las propiedades mecánicas y tribológicas, se analizará un sistema modelo: las películas de óxidos mesoporosos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Estos materiales presentan muy baja rugosidad y su síntesis permite controlar las variables de interés como espesor, porosidad, tamaño de poro, orden de los poros, grado de consolidación del óxido y cristalinidad. Dos métodos de consolidación de los óxidos serán evaluados: tratamientos térmicos convencionales e irradiación con RX de alta energía. El estudio del comportamiento mecánico de los materiales en función de los cambios estructurales se realizará utilizando las técnicas de PEA y NI, para las cuales se desarrollarán y optimizarán los métodos de medición.

Luego, se utilizará el conocimiento adquirido en el sistema modelo para evaluar la estabilidad mecánica de recubrimientos nanoestructurados de interés académico e industrial: alúmina porosa, catalizadores de níquel poroso con nanopartículas de dióxido de titanio, nanocables de plata en matrices poliméricas y polímeros de coordinación. 1) Se estudiarán los distintos tratamientos superficiales y su impacto en las propiedades mecánicas de muestras de alúmina porosa, crecida a partir de sustratos de aluminio estructural. Estos recubrimientos pueden actuar como superficies protectoras y anticorrosivas. 2) Se analizará el comportamiento mecánico de los catalizadores de Ni con nanopartículas y se compararán con un catalizador de referencia para luego considerar el rendimiento fotocatalítico de los mismos y sus posibles aplicaciones en catálisis. 3) Se estudiarán las propiedades mecánicas del material nanocompuesto de AgNWs dispersos en matrices de PMMA identificando las contribuciones de cada componente para comprender el comportamiento mecánico de estos materiales con aplicaciones en electrónica flexible. 4) Para finalizar, se caracterizarán mecánicamente polímeros de coordinación y MOFs de Yb, In y Bi con aplicaciones en sensores, catálisis e inhibición bacteriana. Se buscarán establecer relaciones entre la estructura cristalográfica del material y sus propiedades mecánicas, con el objetivo final de desarrollar dispositivos robustos basados en films de MOFs.

## 1.5 Referencias

- [1] G. Cao, Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, World Scientific, 2011.
- [2] D.H. Everett, *Pure and Applied Chemistry*, 1972, pp. 577.
- [3] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Applied Physics Letters*, **83** (2003) 3380.
- [4] I.L. Violi, M.D. Perez, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4** (2012) 4320.
- [5] A. Corma, *Chemical Reviews*, **97** (1997) 2373.
- [6] Z. Lai, G. Bonilla, I. Díaz, J.G. Nery, K. Sujaoti, M.A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R.W. Thompson, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos, *Science*, **300** (2003) 456.
- [7] V. Luca, *International Nuclear Fuel Cycle Conference, GLOBAL 2013: Nuclear Energy at a Crossroads*, 2013, pp. 543-548.
- [8] P. Makowski, X. Deschanel, A. Grandjean, D. Meyer, G. Toquer, F. Goettmann, *New Journal of Chemistry*, **36** (2012) 531.
- [9] A. Stein, *Advanced Materials*, **15** (2003) 763.
- [10] S. Yang, P.A. Mirau, C.-S. Pai, O. Nalamasu, E. Reichmanis, E.K. Lin, H.-J. Lee, D.W. Gidley, J. Sun, *Chemistry of Materials*, **13** (2001) 2762.
- [11] X. Li, L. Song, B.D. Vogt, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2007) 53.
- [12] G.J.A.A. Soler-Illia, P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, D. Grosso, C. Boissiere, *Nanoscale*, **4** (2012) 2549.
- [13] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chemistry of Materials*, **20** (2008) 682.
- [14] B. Lebeau, P. Innocenzi, *Chemical Society Reviews*, **40** (2011) 886.
- [15] P. Innocenzi, L. Malfatti, *Chemical Society reviews*, **42** (2013) 4198.
- [16] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Gulf Professional Publishing, 1990.
- [17] M.C. Fuertes, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General San Martín, Instituto Sabato, 2009, pp. 208.
- [18] I.L. Violi, Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires, 2015.
- [19] P.C. Angelomé, Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2008.
- [20] P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob, S. Costacurta, P. Falcaro, B. Marmiroli, F. Cacho-Nerin, H. Amenitsch, *Journal of Synchrotron Radiation*, **18** (2011) 280.
- [21] P. Innocenzi, L. Malfatti, P. Falcaro, *Soft Matter*, **8** (2012) 3722.
- [22] P. Innocenzi, L. Malfatti, B. Marmiroli, P. Falcaro, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **70** (2014) 236.
- [23] Y. Jiang, D. Carboni, A. Pinna, B. Marmiroli, L. Malfatti, P. Innocenzi, *Journal of Synchrotron Radiation*, **23** (2016) 267.
- [24] G.J.A.A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chemical Society reviews*, **40** (2011) 1107.
- [25] C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *ChemInform*, **39** (2008) 682.
- [26] A.R. Balkenende, F.K. de Theije, J.C.K. Kriege, *Advanced Materials*, **15** (2003) 139.
- [27] F.K. de Theije, A.R. Balkenende, M.A. Verheijen, M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, Y. Furukawa, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 4280.
- [28] H. Fan, H.R. Bentley, K.R. Kathan, P. Clem, Y. Lu, C.J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **285** (2001) 79.
- [29] S. Alberti, G.J.A.A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chemical Communications*, **51** (2015) 6050.
- [30] C.-W. Wu, Y. Yamauchi, T. Ohsuna, K. Kuroda, *Journal of Materials Chemistry*, **16** (2006) 3091.
- [31] M.C. Fuertes, F.J. López-Alcaraz, M.C. Marchi, H.E. Troiani, V. Luca, H. Míguez, G.J.A.A. Soler-Illia, *Advanced Functional Materials*, **17** (2007) 1247.
- [32] N. Harmankaya, J. Karlsson, A. Palmquist, M. Halvarsson, K. Igawa, M. Andersson, P. Tengvall, *Acta Biomaterialia*, **9** (2013) 7064.
- [33] N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, *Applied Catalysis A: General*, **385** (2010) 101.

- [34] S. Suárez, N. Arconada, Y. Castro, J.M. Coronado, R. Portela, A. Durán, B. Sánchez, *Applied Catalysis B: Environmental*, **108–109** (2011) 14.
- [35] J.H. Pan, X.S. Zhao, W.I. Lee, *Chemical Engineering Journal*, **170** (2011) 363.
- [36] A.-L. Anderson, R. Binions, *Polyhedron*, **85** (2015) 83.
- [37] D. Gu, F. Schuth, *Chemical Society Reviews*, **43** (2014) 313.
- [38] E.L. Crepaldi, G.J.d.A.A. Soler-Illia, D. Grosso, C. Sanchez, *New Journal of Chemistry*, **27** (2003) 9.
- [39] E.L. Crepaldi, G.J.A.A. Soler-Illia, A. Bouchara, D. Grosso, D. Durand, C. Sanchez, *Angewandte Chemie*, **115** (2003) 361.
- [40] A. Zelcer, G.J.A.A. Soler-Illia, *Journal of Materials Chemistry C*, **1** (2013) 1359.
- [41] A.M. Manzini, M.A. Alurralde, G. Giménez, V. Luca, *Journal of Nuclear Materials*, **482** (2016) 175.
- [42] I.L. Violi, A. Zelcer, M.M. Bruno, V. Luca, G.J.A.A. Soler-Illia, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7** (2015) 1114.
- [43] I.L. Violi, V. Luca, A.L. Soldati, H. Troiani, G.J.A.A. Soler-Illia, A. Zelcer, *RSC Advances*, **7** (2017) 26746.
- [44] K.-L. Lin, T.-H. Hou, J. Shieh, J.-H. Lin, C.-T. Chou, Y.-J. Lee, *Journal of Applied Physics*, **109** (2011).
- [45] J.H. Electrode dependence of filament formation in HfO<sub>2</sub> resistive-switching memoryChoi, Y. Mao, J.P. Chang, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **72** (2011) 97.
- [46] T. Kidchob, L. Malfatti, F. Serra, P. Falcaro, S. Enzo, P. Innocenzi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **42** (2007) 89.
- [47] T. Kidchob, P. Falcaro, P. Schiavuta, S. Enzo, P. Innocenzi, *Journal of the American Ceramic Society*, **91** (2008) 2112.
- [48] S. Caes, J.C. Arrebola, N. Krins, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, C. Henrist, R. Cloots, B. Vertruyen, *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (2014) 5809.
- [49] M.C. Sansierra, Tesis de maestría, Universidad Nacional de General San Martín, Instituto Sabato, 2016, pp. 160.
- [50] E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, **18** (2006) 6152.
- [51] E.L. Crepaldi, G.J.D.a.a. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *Journal of the American Chemical Society*, **125** (2003) 9770.
- [52] S.Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chopra, G.A. Ozin, *Small*, **1** (2005) 226.
- [53] J.K. Lancaster, *British Journal of Applied Physics*, **14** (1963) 497.
- [54] J. Halling, *Tribologia*, **1** (1982) 14.
- [55] M. Roy, *Nanocomposite Films for Wear Resistance Applications*, in: M. Roy (Ed.) *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*, Springer Vienna, 2013, pp. 45-78.
- [56] T.L. Oberle, *Journal of Metals*, **3** (1951).
- [57] C.B. Carter, Norton, M. Grant, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer New York, 2013.
- [58] J.C. Tan, A.K. Cheetham, *Chemical Society Reviews*, **40** (2011) 1059.
- [59] W. Voigt, *Annalen der Physik*, **274** (1889) 573.
- [60] A. Reuss, *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, **9** (1929) 49.
- [61] Z. Hashin, S. Shtrikman, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **11** (1963) 127.
- [62] W. Pabst, E. Gregorová, G. Tichá, *Journal of the European Ceramic Society*, **26** (2006) 1085.
- [63] H. Fan, C. Hartshorn, T. Buchheit, D. Tallant, R. Assink, R. Simpson, D.J. Kissel, D.J. Lacks, S. Torquato, C.J. Brinker, *Nat Mater*, **6** (2007) 418.
- [64] L.J.G.a.M.F. Ashby, *Cellular solids. Structure and properties*, Second ed., Cambridge University Press, 1997.
- [65] T. Woignier, J. Primera, A. Alaoui, S. Calas-Etienne, *Mechanical Behavior of Nanocomposite Aerogels*, in: L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (Eds.) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 1-18.
- [66] W. Volksen, K. Lioni, T. Magbitang, G. Dubois, *Scripta Materialia*, **74** (2014) 19.
- [67] A. Walcarius, *Chemical Society reviews*, **42** (2013) 4098.
- [68] X. Xiao, N. Hata, K. Yamada, T. Kikkawa, *Review of Scientific Instruments*, **74** (2003) 4539.
- [69] W. Zhou, S. Bailey, R. Sooryakumar, S. King, G. Xu, E. Mays, C. Ege, J. Bielefeld, *Journal of Applied Physics*, **110** (2011) 043520.

- [70] G. Dubois, W. Volksen, T. Magbitang, M. Sherwood, R. Miller, D. Gage, R. Dauskardt, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **48** (2008) 187.
- [71] F. Mammeri, E.L. Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, **15** (2005) 3787.
- [72] T. Woignier, J. Primera, A. Alaoui, P. Etienne, F. Despestis, S. Calas-Etienne, *Gels*, **1** (2015) 256.
- [73] N. de la Rosa-Fox, V. Morales-Flórez, J.A. Toledo-Fernández, M. Piñero, R. Mendoza-Serna, L. Esquivias, *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2007) 3311.
- [74] C. Pagano, C.R. Taylor, (2013) V001T09A019.
- [75] L. Martin, J.O. Osso, S. Ricart, A. Roig, O. Garcia, R. Sastre, *Journal of Materials Chemistry*, **18** (2008) 207.
- [76] G. Zu, J. Shen, W. Wang, Y. Lian, L. Zou, Y. Zhang, B. Liu, F. Zhang, *The Journal of Supercritical Fluids*, **106** (2015) 145.
- [77] E. Craven, S. Besson, M. Klotz, T. Gacoin, J.-P. Boilot, E. Barthel, *How can nanoparticles change the mechanical resistance of ordered mesoporous thin films ?*, in: R.R.W.-S.A.C.W.L. Sang-Eon Park, C. Jong-San (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2003, pp. 535-538.
- [78] S.-B. Jung, C.-K. Han, H.-H. Park, *Applied Surface Science*, **244** (2005) 47.
- [79] N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayrat, E. Barthel, *Thin Solid Films*, **495** (2006) 210.
- [80] T. Rahman, R. Liu, E. Ortel, R. Kraehnert, A. Antoniou, *Applied Physics Letters*, **104** (2014).
- [81] T. Syozo, H. Nobuhiro, S. Yutaka, Y. Kazuhiro, O. Yoshiaki, K. Takamaro, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43** (2004) 2453.
- [82] Y.S. Mhaisagar, B.N. Joshi, A.M. Mahajan, *Microelectronic Engineering*, **114** (2014) 112.
- [83] G. Yves, J.R. Victor, J.-P. Emilio, R.G.-E. Agustín, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42** (2009) 145305.
- [84] M.C. Fuertes, M.P. Barrera, J. Plá, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 4853.
- [85] B. Latella, M. Ignat, C. Barbé, D. Cassidy, J. Bartlett, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26** (2003) 765.
- [86] B.A. Latella, M. Ignat, C.J. Barbé, D.J. Cassidy, H. Li, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **31** (2004) 143.
- [87] G.M. Pharr, W.C. Oliver, *MRS Bulletin*, **17** (1992) 28.
- [88] Y.-T. Cheng, C.-M. Cheng, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **44** (2004) 91.
- [89] F. Vaz, S. Carvalho, L. Rebouta, M.Z. Silva, A. Paúl, D. Schneider, *Thin Solid Films*, **408** (2002) 160.
- [90] X. Xiao, X.M. Shan, Y. Kayaba, K. Kohmura, H. Tanaka, T. Kikkawa, *Microelectronic Engineering*, **88** (2011) 666.
- [91] C.M. Flannery, C. Murray, I. Streiter, S.E. Schulz, *Thin Solid Films*, **388** (2001) 1.
- [92] C.M. Flannery, T. Wittkowski, K. Jung, B. Hillebrands, M.R. Baklanov, *Applied Physics Letters*, **80** (2002) 4594.
- [93] A. Link, R. Sooryakumar, R.S. Bandhu, G.A. Antonelli, *Journal of Applied Physics*, **100** (2006).
- [94] K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5** (2002) F29.
- [95] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **21** (2005) 12362.
- [96] K. Vanstreels, C. Wu, M. Gonzalez, D. Schneider, D. Gidley, P. Verdonck, M.R. Baklanov, *Langmuir*, **29** (2013) 12025.
- [97] S. Dourdain, D.T. Britton, H. Reichert, A. Gibaud, *Applied Physics Letters*, **93** (2008) 183108.
- [98] P. Sharifi, B. Marmiroli, B. Sartori, F. Cacho-Nerin, J. Keckes, H. Amenitsch, O. Paris, in: *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, 2014, pp. 183.
- [99] C. Murray, C. Flannery, I. Streiter, S.E. Schulz, M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, C. Himcinschi, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, T. Gessner, *Microelectronic Engineering*, **60** (2002) 133.
- [100] G.W. Farnell, E.L. Adler, *2 - Elastic Wave Propagation in Thin Layers*, in: M. Warren P, T. R.N (Eds.) *Physical Acoustics*, Academic Press, 1972, pp. 35-127.
- [101] D. Schneider, T. Schwarz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, *Thin Solid Films*, **224** (1993) 177.
- [102] C. Glorieux, W. Gao, S.E. Kruger, K. Van de Rostyne, W. Lauriks, J. Thoen, *Journal of Applied Physics*, **88** (2000) 4394.
- [103] M. Levy, Bass, H. E., Stern, R. R., & Keppens, V., *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases*, Academic Press, 2001.

- [104] A.G. Every, *Phonons in Crystal Lattices*, Encyclopedia of Applied Physics, 1995, pp. 439-458.
- [105] D. Schneider, T. Schwarz, Surface and Coatings Technology, **91** (1997) 136.
- [106] T. Still, *High Frequency Acoustics in Colloid-Based Meso- and Nanostructures by Spontaneous Brillouin Light Scattering*, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [107] S. Bailey, E. Mays, D.J. Michalak, R. Chebiam, S. King, R. Sooryakumar, Journal of Physics D: Applied Physics, **46** (2013) 045308.
- [108] H. Fujiwara, *Introduction to Spectroscopic Ellipsometry*, Spectroscopic Ellipsometry, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 1-11.
- [109] E.D. Martínez, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de San Martín, 2013, pp. 324.
- [110] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2014.
- [111] A.C. Fischer-Cripps, Vacuum, **58** (2000) 569.
- [112] X. Li, B. Bhushan, Materials Characterization, **48** (2002) 11.
- [113] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, 3rd Edition ed., Springer, 2011.
- [114] D.A. Lucca, K. Herrmann, M.J. Klopstein, CIRP Annals - Manufacturing Technology, **59** (2010) 803.
- [115] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Journal of Materials Research, **7** (1992) 1564.
- [116] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Journal of Materials Research, **19** (2004) 3.
- [117] M.F. Doerner, W.D. Nix, Journal of Materials Research, **1** (1986) 601.
- [118] J. Hay, B. Crawford, Journal of Materials Research, **26** (2011) 727.
- [119] G. Huajian, C. Cheng-Hsin, L. Jin, International Journal of Solids and Structures, **29** (1992) 2471.
- [120] J. Menčík, D. Munz, E. Quandt, E.R. Weppelmann, M.V. Swain, Journal of Materials Research, **12** (1997) 2475.
- [121] A. Rar, H. Song, G.M. Pharr, MRS Online Proceedings Library, **695** (2001).
- [122] H. Xu, G.M. Pharr, Scripta Materialia, **55** (2006) 315.
- [123] S. Bec, A. Tonck, J.M. Georges, E. Georges, J.L. Loubet, Philosophical Magazine A, **74** (1996) 1061.
- [124] S. Roche, S. Bec, J.L. Loubet, MRS Online Proceedings Library, **778** (2003).
- [125] B. Zhou, B.C. Prorok, Journal of Materials Research, **25** (2010) 1671.
- [126] S.J. Bull, Journal of Vacuum Science & Technology A, **30** (2012) 01A160.
- [127] S.J. Bull, Philosophical Magazine, **95** (2015) 1907.
- [128] D. Mercier, Tesis de doctorado, Université de Grenoble, 2013.
- [129] D. Mercier, (2015).
- [130] E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, A. Iost, Thin Solid Films, **583** (2015) 177.
- [131] S. Zhang, *Nanostructured Thin Films and Coatings: Mechanical Properties*, CRC Press, 2010.
- [132] C.J. Dilegros-Godines, F.J. Flores-Ruiz, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, E. Broitman, *Mechanical and Tribological Properties of the Oxide Thin Films Obtained by Sol-gel Method*, in: L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (Eds.) Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 1-14.
- [133] I. Agilent Technologies, *Agilent Technologies Nano Indenter G200 User's Guide*, Rev C, July 2012 ed., USA, 2012.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

*“El buen sentido es aquello que mejor repartido está en el mundo, pues cada uno considera estar tan bien provisto de él, que incluso aquellos que son los más difíciles de contentar en todo lo demás no tienen costumbre de desear más del que tienen. No resulta verosímil que todos se equivoquen; más bien esto testimonia que la facultad de juzgar bien y de distinguir lo verdadero de lo falso, que es propiamente lo que se nombra buen sentido o razón, es, por naturaleza, igual en todos los hombres. Y así, que la diversidad de nuestras opiniones no viene de que unos sean más razonables que otros, sino solamente de que conducimos nuestros pensamientos por distintos caminos y no consideramos las mismas cosas. Porque no basta con tener buena la mente sino que, además, es fundamental aplicarla bien. Las más grandes almas son capaces de los más grandes vicios y las más grandes virtudes, y los que no marchan más que muy lentamente pueden avanzar mucho más, si siguen siempre el camino recto, que los que corren alejándose de él.”*

Discurso del método – René Descartes

## 2.1 Descripción general del capítulo

En este capítulo se describen los métodos de síntesis utilizados para la obtención de películas mesoporosas. Además, se explican los procesos utilizados para consolidar la matriz del óxido y eliminar el agente moldeante o estructurante. Por último, se detallan las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales obtenidos.

## 2.2 Preparación de las soluciones precursoras

Las soluciones precursoras utilizadas para la preparación de los films mesoporosos son soles [1]. En la Tabla 2.1 se detallan los componentes empleados en la preparación de los soles:

Componente	Compuestos utilizados	Función
Precursor inorgánico	TiCl <sub>4</sub> TEOS	Crear la matriz del óxido
Agente moldeante	F127 Brij58 CTAB	Definir la estructura y el tamaño de los poros
Solvente volátil	Etanol	Permitir la formación de la película

**Tabla 2.1:** Componentes de los soles empleados en esta tesis y su función

Los precursores inorgánicos utilizados en los soles de titania estaban compuestos por una solución de TiCl<sub>4</sub> (Merck) en etanol de composición molar 1:40. En el caso del sol de sílice, se partió de una prehidrólisis de tetraetóxido de silicio (TEOS) de composición molar TEOS 1 : EtOH 3 : HCl  $5 \cdot 10^{-5}$  : H<sub>2</sub>O 1. La preparación de la prehidrólisis en los soles de sílice tiene como objetivo acelerar las reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS permitiendo disminuir los tiempos de envejecimiento de las soluciones precursoras. Los agentes moldeantes utilizados en este trabajo se describen en la Tabla 2.2.

Agente	Proveedor	PM (g mol <sup>-1</sup> )	Estructura
Copolímero tribloque Pluronic F127	Sigma	13800	
Copolímero dibloque Brij 58	Merck	1124	
Surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio CTAB	Sigma	365	

**Tabla 2.2:** Agentes moldeantes utilizados

La nomenclatura utilizada para nombrar los soles combina la denominación del precursor inorgánico con el agente moldeante utilizado. Por ejemplo, SB corresponde a una película de óxido de silicio moldeado con Brij58. En la Tabla 2.3 se presentan las proporciones molares de los soles preparados en este trabajo de tesis.

Sistema	Precursor inorgánico	Agente moldeante	Etanol	H <sub>2</sub> O	HCl
SB	TEOS : 1	Brij58 : 0,05	40	10	0,008
SC	TEOS : 1	CTAB : 0,1	20	5	0,004
TB	TiCl <sub>4</sub> : 1	Brij58 : 0,05	40	10	
TF	TiCl <sub>4</sub> : 1	F127 : 0,005	40	10	
TFx2	TiCl <sub>4</sub> : 1	F127 : 0,005	20	5	
SCx2	TEOS : 1	CTAB : 0,1	10	2,5	0,002

**Tabla 2.3:** Proporciones molares de los soles preparados para la síntesis de películas delgadas mesoporosas.

En algunos casos, se modificaron las cantidades de agente moldeante o etanol para modificar la porosidad o el espesor de las películas. Estas variaciones se detallarán en las secciones correspondientes. Por otro lado, también se prepararon soles sin surfactante y se sintetizaron películas densas (no porosas) utilizando la nomenclatura TNM y SNM según el tipo de óxido, Ti y Si, respectivamente. Se utilizaron reactivos de calidad pro-análisis para la preparación de los soles y las cantidades se pesaron en balanza analítica. El agregado de los componentes bajo agitación continua se realizó en frascos de vidrio limpios (lavados con agua E-pure, etanol y secados en estufa) rotulados, indicando fecha de preparación y composición de los mismos. Los soles SB y SC fueron envejecidos durante 72 h bajo agitación continua a temperatura ambiente y luego fueron almacenados en un freezer a -18°C para su uso posterior en la síntesis de películas delgadas. Los soles TB y TF fueron llevados inmediatamente a un freezer a -18°C, luego de su homogeneización para evitar el avance de las reacciones de condensación.



## **2.3 Síntesis de películas delgadas**

Los sustratos utilizados para la preparación de las películas mesoporosas se detallan a continuación:

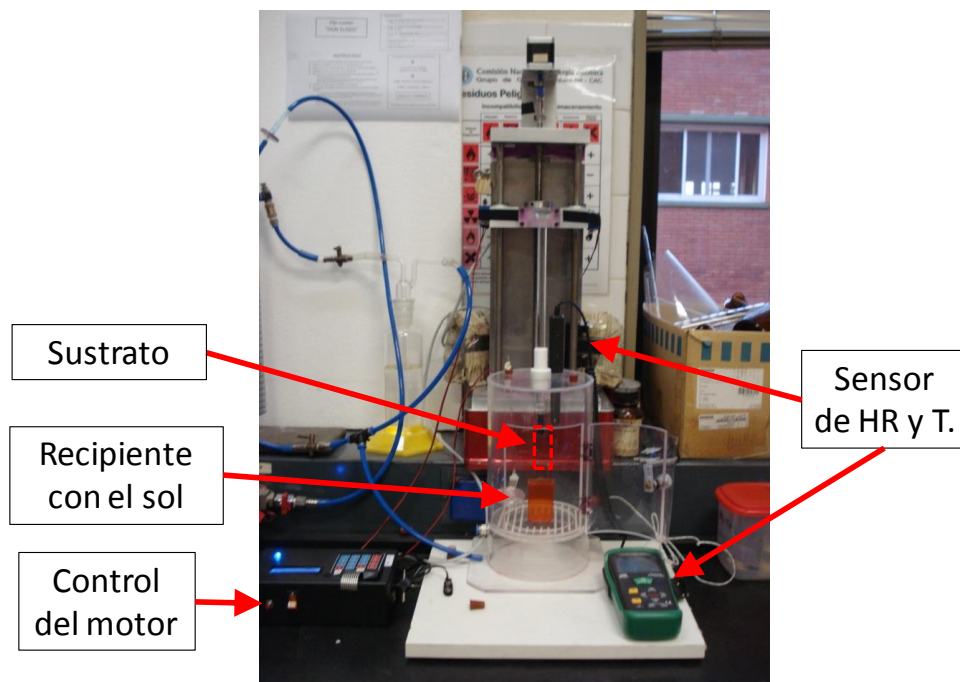
- 1) Portaobjetos de vidrio (Marienfeld) de dimensiones (75x25x1) mm.
- 2) Cubreobjetos de vidrio de (60x24x0,15) mm.
- 3) Obleas de silicio (University Wafers, diámetro 150 mm).

Los sustratos de vidrio se lavaron con detergente y agua corriente, luego se enjuagaron con agua destilada y finalmente con agua E-pure. Posteriormente, fueron secados al aire o en estufa a 130°C. Antes de preparar los films se los limpió con etanol y se los dejó secar al aire. Las obleas de Si fueron cortadas del tamaño apropiado para su inmersión en la solución precursora (aproximadamente 20 x 50 mm) y enjuagadas con etanol momentos antes de ser utilizadas. Los sustratos se manipularon utilizando pinzas y/o guantes, para evitar la contaminación por el contacto con la piel.

La síntesis de películas delgadas fue realizada mediante las técnicas de dip-coating y spin-coating sobre sustratos de vidrio y silicio.

### **2.3.1 Dip-coating**

En la Figura 2.1 se presentan los equipos utilizados para la preparación de muestras mediante la técnica de dip-coating.



**Figura 2.1:** Dip-coater utilizado para preparar las películas delgadas.

El procedimiento general para obtener una película mediante la técnica de dip-coating consta de las siguientes etapas:

- Ubicar el sustrato en la pinza del equipo.
- Sumergir el sustrato en el sol.
- Extraer el sustrato a una velocidad controlada (de 0.5 a 4 mm.s<sup>-1</sup>). La velocidad de extracción es una de las variables más importantes para controlar el espesor de la película. Cuanto mayor sea la velocidad de extracción, mayor será el espesor de la película.
- Mantener el sustrato con la película depositada en condiciones adecuadas para la formación del recubrimiento por evaporación del solvente y la reacción de las especies presentes en la solución.

Las condiciones de síntesis para la formación de películas con soles de TiCl<sub>4</sub> requieren ciertas consideraciones adicionales: en primer lugar, calentar el sol hasta una temperatura entre 35 y 40°C para disminuir su viscosidad y obtener películas más homogéneas; en segundo lugar mantener la HR por debajo de 30% en el recinto del dip-coater a la hora del depósito con el uso de un flujo de aire seco. Esto evita que el TiCl<sub>4</sub> reaccione con la humedad ambiente afectando entre otras cosas la calidad óptica del recubrimiento [2]. Por otra parte, para obtener películas con mayores espesores se prepararon soles con menor proporción de etanol, los denominados TFx2 y SCx2 en la Tabla 2.3.

### 2.3.2 Spin-coating

En la Figura 2.2 se muestra el equipo utilizado, un spin coater marca Laurell Technologies modelo WS-650S-6NPP/LITE.



**Figura 2.2:** Spin coater utilizado para la preparación de películas delgadas

La síntesis mediante spin-coating comprende los siguientes pasos:

- a) Encender el equipo, verificar el sistema de vacío y definir un programa adecuado para los valores de espesor que uno desea obtener.
- b) Colocar el sustrato que debe quedar sujeto mediante el sistema de vacío para evitar que se mueva durante el giro del rotor.
- c) Colocar un volumen de sol (entre 80 y 110  $\mu\text{L}$ ) con una pipeta automática, cubriendo todo el sustrato.
- d) Ejecutar el programa deseado.

Cuando se ejecuta el programa el equipo hace girar el sustrato y el sol fluye en forma radial producto de la fuerza centrífuga (spin-up). El exceso de líquido fluye hacia el extremo del sustrato y se va en forma de gotas (spin-off). En esta etapa se forma una película uniforme.

A continuación de la síntesis de la película (tanto por dip-coating como por spin-coating) debe realizarse un tratamiento para consolidar el óxido y remover el surfactante.

### **2.3.3 Consolidación de la matriz inorgánica**

En esta tesis se utilizaron dos tipos de tratamientos para consolidar la matriz del óxido y remover el surfactante: tratamientos térmicos de consolidación y calcinación, y tratamiento de irradiación con RX de alta energía.

#### ***2.3.3.1 Tratamiento térmico de estabilización, consolidación y calcinación***

La estabilización se realiza luego del depósito y consiste en tres pasos:

- 1) colocar las películas en una cámara de humedad a 50% de HR (controlada por una solución sobresaturada de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) durante 24 h.
- 2) llevar las películas a una estufa a 60°C por otras 24 h.
- 3) trasladar las películas a otra estufa a 130°C por 24 h más.

En el caso de depositar más de una capa, se requiere realizar un paso intermedio de consolidación después de la estabilización que consiste llevar las películas a 200°C y mantenerlos durante 30 min a esa temperatura. Este tratamiento permite consolidar el óxido, sin degradar completamente el surfactante, para evitar la disolución de la red metal-oxo cuando se realizan inmersiones múltiples en la solución precursora en el proceso de preparación de multicapas [2]. Por último, es necesario realizar una calcinación para remover el surfactante minimizando el deterioro de la estructura porosa. Este tratamiento se realizó en un horno Indef 332, provisto de un controlador de temperatura, con una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta la temperatura deseada, manteniendo ésta constante durante dos horas. Las temperaturas de calcinación más utilizadas se encontraron en el rango 300-400°C.

#### ***2.3.3.2 Tratamiento de irradiación con RX de alta energía***

La técnica usual para consolidar el óxido y remover el surfactante es la calcinación a temperaturas mayores a 300°C. Este método no puede utilizarse si se necesitan contracciones bajas en el espesor, pero alta consolidación de la red inorgánica. En este caso, se puede emplear la técnica de litografía de rayos X de alta energía (DXRL, del inglés Deep X-Ray Lithography) no solo para formar el óxido y eliminar el surfactante, sino también para generar diversos patrones a partir de la combinación de los RX con máscaras absorbentes.

La técnica DXRL permite la producción de estructuras tridimensionales de alta relación de aspecto con una verticalidad lateral casi perfecta y una muy baja rugosidad. Estas estructuras

se pueden usar como plantillas para producir en masa partes hechas de una gran variedad de metales, aleaciones o cerámicos. En el caso de las películas de óxidos mesoporosos, la implementación de DXRL consiste en irradiar una muestra con RX de alta energía durante un tiempo determinado (dosis) para formar la película porosa mediante la generación de radicales libres por la interacción entre la radiación y los distintos compuestos que componen el sol. En esta tesis, luego del depósito, un grupo de películas fueron expuestas a distintas dosis, cuyo valor depende del tiempo de exposición a los RX de alta energía, en la línea DXRL de Elettra para la consolidación de la pared inorgánica y la degradación del surfactante. Las dosis aplicadas fueron: 34; 68; 136; 272; 544; 1088 y 2176 J cm<sup>-2</sup>. La variación de la dosis se logró cambiando el tiempo de exposición de 14 a 880 s. Las condiciones de operación de Elettra fueron 2 GeV y 300 mA. Para simplificar la exposición, las dosis se expresarán en unidades de J cm<sup>-3</sup> (según se indica en cada muestra) tomando como referencia la dosis que recibiría una muestra de PMMA de 800 nm de espesor. En la Tabla 2.4 figuran la correspondencia entre las dosis aplicadas y las informadas para cada muestra.

Dosis Aplicada (J cm <sup>-2</sup> )	Dosis Informada (kJ cm <sup>-3</sup> )
34	1
68	2
136	4
272	8
544	16
1088	32
2176	64

**Tabla 2.4:** Dosis aplicadas e informadas de las muestras de películas delgadas mesoporosas irradiadas.

## 2.4 Caracterización de los materiales obtenidos

### 2.4.1 Técnicas de microscopía

#### 2.4.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se caracterizaron las películas mesoporosas mediante TEM para obtener información acerca de la estructura del arreglo de poros. Además, la técnica de difracción de electrones de área selecta (SAED) permitió determinar la presencia de cristalinidad en las películas de TiO<sub>2</sub>. La preparación de las muestras se realizó raspando las películas del sustrato con una Gillette de microscopía o bisturí y luego sembrando el material extraído sobre una gota de etanol absoluto suspendida sobre una grilla de cobre recubierta con carbón. Las medidas se realizaron en un

microscopio Philips CM 200 Super Twin operado a 160 kV perteneciente a la Gerencia de Materiales (CAC-CNEA).

#### ***2.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)***

La caracterización por SEM permite observar la estructura del arreglo de poro y el tamaño de poro. A su vez, colocando la muestra de perfil es posible obtener una medida del espesor la película. Para la preparación de las muestras se cortaron pequeños fragmentos de films depositados sobre sustratos de silicio y luego fueron montados sobre tacos de aluminio para microscopía adheridos con cinta conductora de carbono y pintura de plata. Las imágenes se tomaron en el microscopio Field Emission ZEISS LEO 982 GEMINI perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas (FCEN-UBA).

#### ***2.4.1.3 Espectroscopia dispersiva en energía (EDS)***

La técnica de EDS brinda la posibilidad de determinar la composición del material a partir de la interacción de un haz de electrones con una muestra, la cual emite de RX característicos. Las muestras fueron preparadas a partir de películas depositadas sobre vidrio y silicio de las cuales se rasparon fragmentos con un bisturí y luego de depositaron sobre tacos de aluminio para microscopía cubiertos con cinta de carbono. Las mediciones se realizaron en un microscopio SEM Philips 515 equipado con EDAX® perteneciente a la Gerencia Química (CAC-CNEA).

#### ***2.4.1.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)***

La técnica de AFM permitió evaluar la topografía residual de las improntas en la zona indentada para determinar si existen fenómenos de hundimiento (“sink-in”) o apilamiento (“pile-up”) que pueden afectar los resultados de E y H cuando se aplica el método de Oliver y Pharr. Las mediciones se realizaron en un equipo Nanosurf FlexAFM con el software C3000 con un cantiléver tipo NCLR operado en modo “Phase contrast” a una frecuencia de 158,088kHz.

#### ***2.4.1.5 Microscopía óptica (MO)***

La superficie de las muestras fue caracterizada por microscopía óptica en modo reflexión para observar la superficie de las películas y las improntas de NI. Se utilizaron microscopios Olympus, pertenecientes a la Gerencia de Materiales (GM, CAC-CNEA) y el microscopio

incorporado en el nanoindentador Agilent G200 que cuenta con un objetivo 10 X tipo DIN Achromat y un objetivo 40 X, perteneciente a la Gerencia Química (GQ, CAC-CNEA).

## **2.4.2 Técnicas de RX**

La caracterización de materiales con RX permite obtener información estructural acerca de la cristalinidad, el ordenamiento de los poros, el espesor y la densidad de las muestras sintetizadas. En la mayoría de los casos se utilizó el difractómetro Panalytical Empyrean de la Gerencia Química (CAC-CNEA) y en algunos casos se utilizaron técnicas de radiación sincrotrón, ya que, en este caso, la fuente de RX es muy intensa y permite realizar medidas más rápidas que con equipos convencionales. Además, las líneas del LNLS utilizadas para las mediciones de reflectometría y difracción a bajo ángulo, poseen arreglos experimentales especialmente diseñados para dichas mediciones, facilitando el estudio de películas delgadas.

### **2.4.2.1 SAXS-2D**

La técnica SAXS-2D permite caracterizar las estructuras que forman los arreglos de poros. Además, en el caso de películas tratadas térmicamente o por irradiación de RX se puede evaluar la contracción de la película en la dirección perpendicular al sustrato. Los patrones SAXS se obtuvieron en dos laboratorios:

- a) En la línea SAXS2 del Laboratório Nacional de Luz Sincrotrón en (Campinas, Brasil). El detector utilizado cuenta con una cámara CCD, el haz incidente tiene una longitud de onda de 1.55 Å, la distancia entre la muestra y el detector fue de 73.28 cm y el ángulo de incidencia entre la superficie de la muestra y el haz fue de 3°. Para el estudio con esta técnica, las muestras fueron preparadas sobre cubreobjetos (espesor  $\approx$  0.15 mm).
- b) En la línea SAXS del sincrotrón Elettra (Trieste, Italia) usando un haz de RX de 1,54 Å (8 keV). Las muestras se ubicaron a 82,88 cm del detector (Pilatus 1M). En ambos casos, la escala angular del detector fue calibrada con behenato de plata como patrón de referencia.

En el caso de los materiales estudiados en este trabajo no fue necesario indexar los patrones de difracción para la determinación de la estructura debido a que todas las fases encontradas se habían descripto e indexado previamente en la literatura [3].

#### **2.4.2.2 GI-SAXS**

Las técnicas de dispersión de RX pueden implementarse en configuraciones de reflexión o de transmisión. SAXS-2D emplea una configuración por transmisión, mientras que la técnica de GISAXS comparte todos los aspectos descriptos para SAXS-2D, pero difiere en el modo de operación, dado que la medida se realiza por reflexión para estudiar películas delgadas sobre sustratos opacos a los RX [4].

Los patrones GI-SAXS se adquirieron en la línea SAXS del sincrotrón Elettra equipado con detector Pilatus, utilizando un haz de RX de incidencia de 1,54 Å. La distancia entre la muestra y el detector fue de 82,88 cm y el ángulo de incidencia de la radiación sincrotrón fue de 3° desde la superficie de la muestra.

Al igual que en SAXS-2D, no fue necesario indexar los patrones dado que las estructuras son conocidas y fueron reportadas en la bibliografía.

#### **2.4.2.3 DRX**

La difracción de RX se empleó para determinar la presencia de cristalinidad y, eventualmente, calcular el tamaño de cristalita. Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro Panalytical Empyrean de la Gerencia Química (CAC-CNEA). Para las mediciones se utilizó radiación Cu  $K\alpha$  (1.54 Å) con un ángulo de incidencia fijo de 1° (levemente mayor al ángulo crítico de todos los óxidos estudiados en esta tesis), una rendija de divergencia de 0.38 mm y una máscara de 15 mm. Se posicionó un monocromador entre la muestra y el detector. Se estudiaron muestras de TB; los patrones de difracción se adquirieron en el intervalo de 22,5 a 28,0°2 $\theta$  con un paso de 0.025° y un tiempo de adquisición de 5s. El rango seleccionado corresponde a la reflexión (101) de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>.

#### **2.4.2.4 XRR**

La reflectometría de RX (XRR) se puede utilizar para medir densidad de superficies planas de diversos materiales y, en particular, de películas delgadas soportadas. Adicionalmente, en el caso de películas con espesores menores a 300 nm y baja rugosidad, se puede calcular el espesor de la película a partir del reflectograma [2]. Los experimentos de XRR se realizaron en un difractómetro Panalytical Empyrean de la Gerencia Química (CAC-CNEA), utilizando



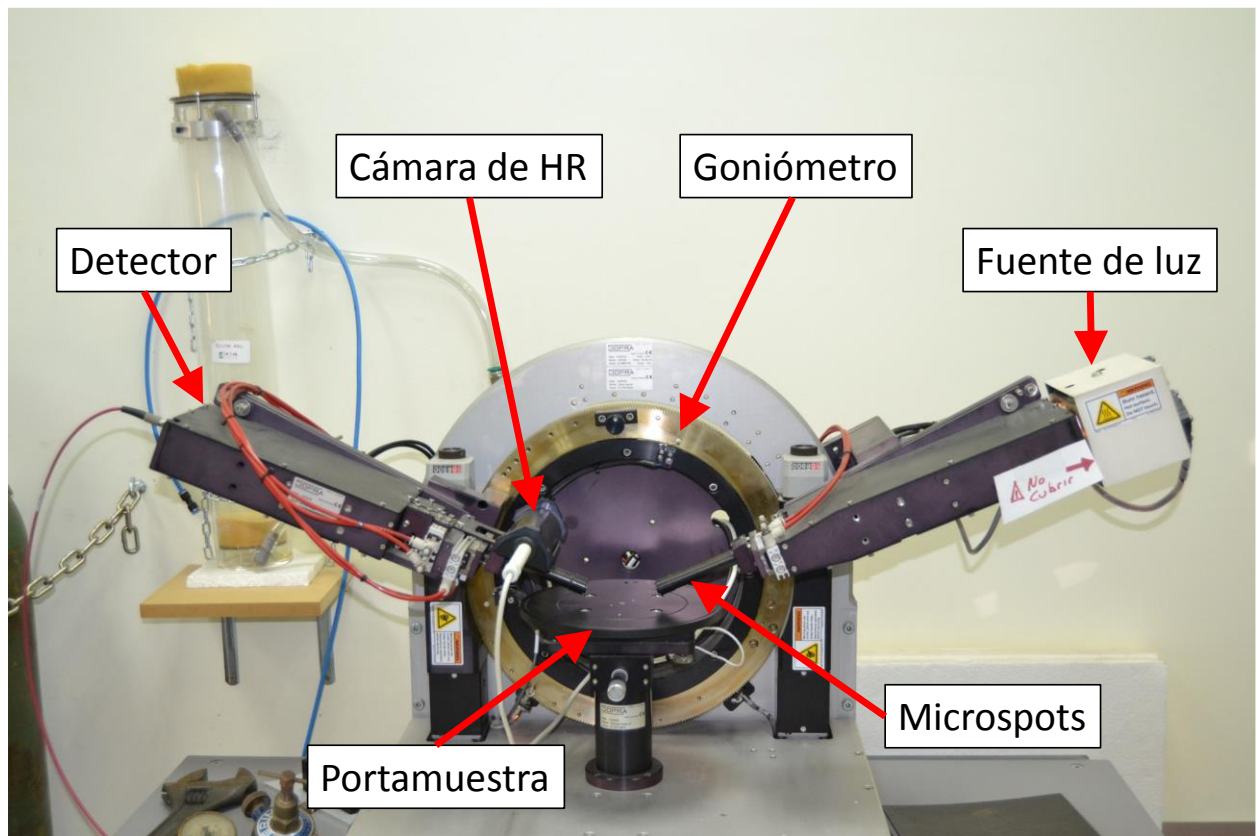
radiación Cu  $K\alpha$ . El ángulo crítico se determinó a valores de HR de 5-10% y de 90-95% para calcular el volumen poroso accesible de las muestras [5, 6].

### **2.4.3 FTIR**

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier permite detectar los grupos funcionales del agente moldeante y del óxido cuando se aplica en films mesoporosos. Las medidas de FTIR se realizaron en un instrumento Nicolet Magna 560, equipado con un detector de MCT-A refrigerado por nitrógeno líquido (Gerencia Química, CAC-CNEA). Los espectros de FTIR de las películas fueron adquiridos en configuración de transmisión y las películas fueron ubicadas en forma perpendicular al haz IR incidente. Esta técnica fue utilizada principalmente en las muestras irradiadas con RX para evaluar la degradación del agente moldeante y la consolidación del óxido.

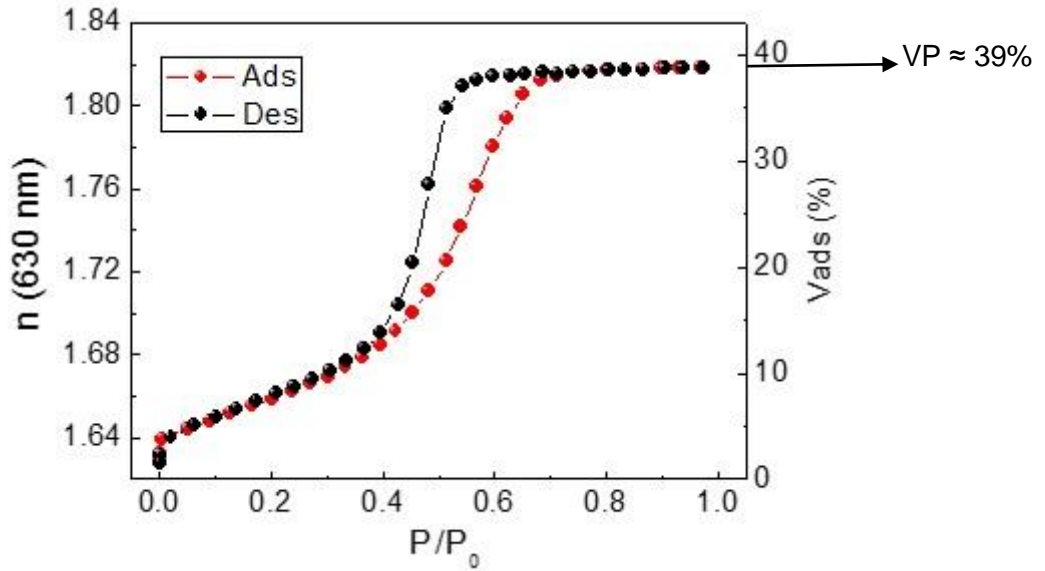
### **2.4.4 Elipsometría y PEA**

La elipsometría es una técnica no destructiva que mide los cambios en el estado de polarización de la luz a través de los parámetros elipsométricos, los ángulos  $\Psi$  y  $\Delta$ . A partir de estos valores se pueden calcular el espesor, el índice de refracción y el coeficiente de extinción de una película delgada soportada. Para medir espesores de las películas se utilizaron los elipsómetros SOPRA GES5A (Gerencia Química, CAC-CNEA) y HORIBA Auto SE (Sala Limpia, CAC-CNEA) [7]. En la Figura 2.3 se muestra una imagen de uno de los elipsómetros utilizados.



**Figura 2.3:** Elipsómetro SOPRA GES5A.

Complementariamente, el elipsómetro SOPRA GES5A cuenta con una cámara de HR para realizar experimentos de porosimetría elipsométrica ambiental (PEA). La técnica de PEA, como se describió en el Capítulo 1, permite obtener el espesor, la porosidad y la distribución de tamaño de poro de una película mesoporosa soportada, registrando los cambios en las propiedades ópticas de las películas durante la adsorción y desorción de un solvente orgánico [8] o agua [9] a distintos valores de presión relativa del gas y temperatura ambiente. A partir de los experimentos de PEA se puede obtener información sobre las propiedades de sorción de las películas porosas. En primer lugar, se mide la isoterma correspondiente a la variación del índice de refracción en función de la presión relativa del gas durante el experimento de adsorción/desorción. Teniendo en cuenta esta variación y, mediante la aplicación de aproximaciones de medio efectivo como la de Bruggeman (BEMA, del inglés Bruggeman Effective Medium Approximation), se puede calcular el volumen de gas adsorbido dentro de los poros. El volumen adsorbido ( $V_{ads}$ ) y el volumen poroso accesible ( $VP$ ) se calcularon aplicando BEMA a las constantes dieléctricas medidas del film. En la Figura 2.4 se presenta una curva correspondiente a una isoterma de adsorción/desorción de agua para una película mesoporosa de TB calcinada a  $350^{\circ}\text{C}$ . Se muestra el valor de  $VP$  de esta película, cercano al 39%.



**Figura 2.4:** Índice de refracción ( $n$ ) medido para  $\lambda=630$  nm y volumen adsorbido ( $V_{ads}$ ) en función de la presión relativa de vapor de agua ( $P/P_0$ ) para una muestra de TB. Las curvas de adsorción (Ads) y la de desorción (Des) se muestran en distintos colores.

Los materiales porosos estudiados en esta tesis, por su tamaño de poro en la mesoescala, presentan un comportamiento particular frente a la adsorción de distintos solventes. La condensación y evaporación capilar se produce un rango bien definido de valores de humedad relativa. La isoterma de la Figura 2.3 es una curva cíclica, generalmente comienza desde valores de HR cercanos a cero (rama de adsorción en rojo) y comienza el llenado de los poros con el solvente hasta que la cantidad de líquido en los poros es suficiente para inducir la condensación capilar, lo cual llena los poros aceleradamente de líquido. Luego comienza la desorción durante la cual se disminuye la presión de vapor relativa y los poros empiezan a vaciarse paulatinamente hasta cierto punto en que el solvente se evapora más rápidamente y finalmente se termina de retirar monótonamente. Esta isoterma se clasifica como de tipo IV y se observa la presencia de un ciclo de histéresis que indica la existencia de mesoporos cuyo llenado se produce por condensación capilar [10, 11].

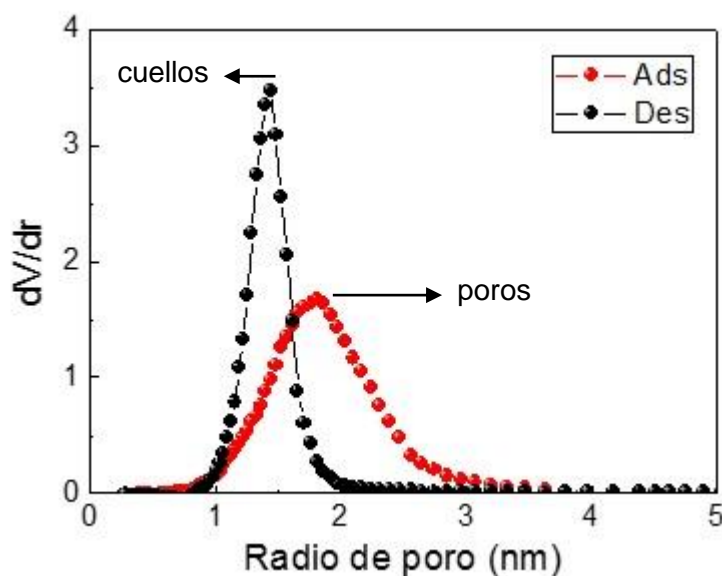
La aplicación de la ecuación de Kelvin (ecuación 2.1) permite la obtención de las distribuciones de tamaño de poro [9].

$$RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = -\gamma V_L \cos(\theta) \frac{dS}{dV} \quad (2.1)$$

En esta ecuación,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura,  $P$  es la presión de vapor,  $P_0$  es la presión de vapor de saturación,  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido,  $V_L$  es el volumen molar del líquido y  $\theta$  es el ángulo de contacto sólido-líquido. El tamaño de los poros y

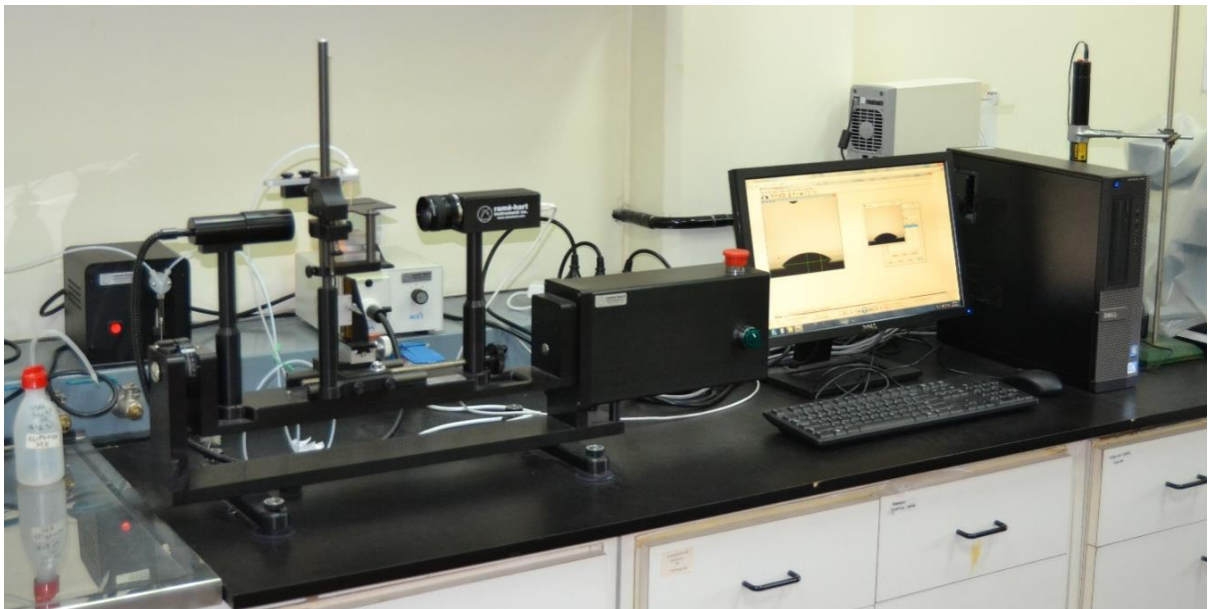
su forma está incluido en la relación entre la superficie interfacial  $S$  y el volumen líquido  $V$  y depende de la geometría de los poros [9-11].

En general el tamaño de poro se calcula de la rama de adsorción y el tamaño de cuellos entre poros de la rama de desorción. En la Figura 2.6 se muestran las distribuciones de radio de poro y de cuello para la muestra de TB calcinada a 350°C correspondiente a la isoterma de la Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Distribución de tamaño de poros y cuellos para una muestra de TB.

Las muestras fueron lavadas con etanol absoluto y secadas antes de cada medida. Primero se realizaron medidas de elipsometría convencional en cada muestra. Luego se realizó una calibración y se definieron programas de medición desde 0,2% hasta 96% de HR. Los datos experimentales se ajustaron mediante el uso del programa Winelli con una de ley de dispersión adecuada [12]. Para obtener la distribución del tamaño de poro a partir de las isotermas medidas, se necesita conocer el valor de ángulo de contacto del sistema agua / film. Se midió el ángulo de contacto entre del agua y el film utilizando un equipo Ramé-Hart 190 CA (ver Figura 2.6); las imágenes fueron analizadas con el programa Ramé-Hart DROPimage.

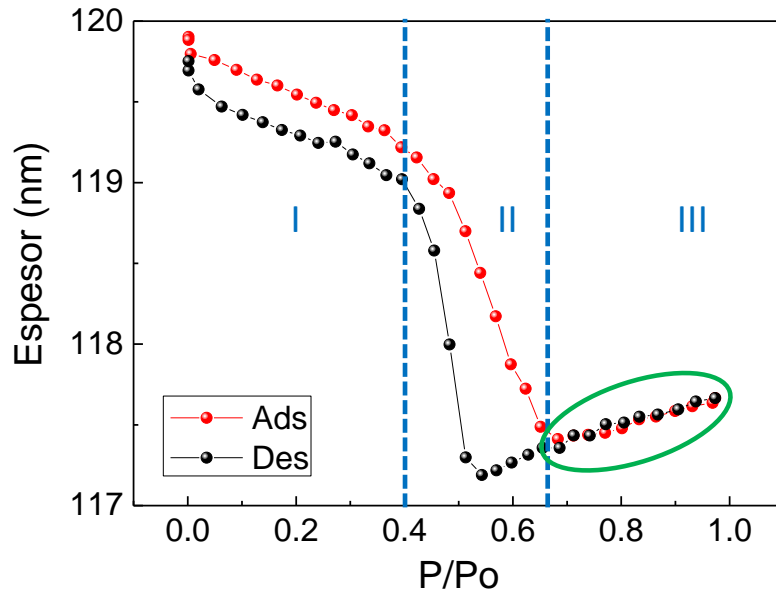


**Figura 2.6:** Equipo Ramé-Hart 190 CA para medir ángulo de contacto.

En todos los casos, se realizaron cinco mediciones por muestra después de realizar las experiencias de PEA y se promediaron los valores obtenidos para ingresar un valor de ángulo de contacto en el programa Winelli y hacer los ajustes de las curvas elipsométricas obtenidas a cada valor de HR.

Además de la información referente al volumen poroso y distribución de tamaño de poros y cuellos, la técnica de PEA permite calcular el E de un film poroso soportado. La determinación del E se realiza a partir del análisis de la evolución del espesor de la película durante un experimento de adsorción-desorción de agua [9, 13].

En la Figura 2.7 se presenta un ejemplo de una curva de espesor en función de presión de vapor relativa obtenida en un experimento de PEA con la división de tres zonas características. En la zona I se manifiesta la adsorción de agua antes de la condensación capilar y el espesor presenta una variación monótona; en la zona II se produce la condensación capilar del agua dentro de los mesoporos y el espesor experimenta una disminución abrupta asociada al súbito llenado (vaciado durante la desorción) de los poros y la aparición (desaparición durante la desorción) de un verdadero menisco de líquido; la zona III corresponde a la relajación progresiva de la tensión capilar. En esta última región es donde se ajusta la curva con un modelo que combina las ecuaciones de Kelvin y Young-Laplace (ver ecuaciones 2.2, 2.3 y 2.4) para describir la evolución del espesor de la película cuando la tensión capilar contrae reversiblemente la película (es decir, cuando la tensión promueve una deformación dentro del dominio de deformación elástica).



**Figura 2.7:** Variación del espesor de una película de TB durante un experimento de adsorción-desorción de agua. En la zona III, se indica con una elipse la región utilizada para el cálculo de  $E$ .

Finalmente, del ajuste de la zona III de curva de espesor en función de HR se calcular un valor de módulo elástico de la película [9, 13]. Las ecuaciones empleadas para el cálculo son las siguientes:

$$d_i = d_0(1 - \pi_i/E) = d_0 + k \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) \quad (2.2)$$

$$E = \frac{d_0 RT}{k V_L} \quad (2.3)$$

donde  $d_i$  es el espesor de la película,  $d_0$  el grosor de la película sin tensión,  $\pi$  es la presión capilar microscópica a través de la interfaz líquido-aire,  $E$  es el módulo de Young,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura,  $V_L$  es el volumen molar,  $k$  es la pendiente de la curva de espesor de la película versus el logaritmo de presión relativa y  $P_i/P_0$  es la presión parcial de vapor.

Boissière y sus colegas [9] propusieron una mejora del modelo anterior teniendo en cuenta la corrección de Tolman de la tensión superficial del agua para dominios de alta curvatura y factores geométricos para evaluar la influencia de la anisotropía de poros, usando la siguiente expresión:

$$E = \frac{d_0 RT}{V_L \cos(\theta)} \frac{(1+p)/p}{G} \frac{1}{k} \quad (2.4)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de contacto con el agua,  $p$  es la anisotropía de los poros y  $G$  es el factor geométrico de la ecuación de Kelvin modificada. Para los cálculos se consideraron poros esféricos por lo que  $G=2$  y  $p=1$ . Vale decir que el error que se comete en el caso de presentar anisotropía de 1,4 a 15 es cercano al 10%.

## 2.4.5 Nanoindentación

### 2.4.5.1 Equipo de medición

Se determinaron las propiedades mecánicas de las muestras estudiadas mediante la técnica de nanoindentación (NI) utilizando un nanoindentador Agilent G200 equipado con un cabezal XP y una punta de diamante tipo Berkovich con un radio de ca. 20 nm, perteneciente a la Gerencia Química (CAC-CNEA). En la Figura 2.8 se puede observar una foto del equipo.



**Figura 2.8:** Nanoindentador Agilent G200.

Por otra parte, se enviaron muestras seleccionadas a la empresa Agilent (ahora Keysight) para realizar ensayos quasi-estáticos y dinámicos en un equipo Agilent G200 con el módulo CSM y el software ExpressTest de forma tal de poder comparar los resultados obtenidos con los distintos accesorios.



### 2.4.5.2 Preparación de las muestras

El nanoindentador cuenta con un portamuestras como el que se muestra en la Figura 2.9. El mismo consta de cinco orificios en los cuales se colocan cilindros de aluminio donde se montan las muestras. El cilindro central tiene adherida una muestra de sílice fundida que es provista por el fabricante y se utiliza para la calibración de la punta. Los cuatro cilindros restantes pueden ser utilizados para el montaje de muestras.



**Figura 2.9:** Portamuestra del nanoindentador Agilent G200.

Las películas delgadas soportadas fueron adheridas a los cilindros de aluminio utilizando el adhesivo Crystal Bond 509®Amber, provisto por el fabricante. En la Figura 2.10 se muestran los pasos a seguir en el procedimiento de montaje de la muestra.



**Figura 2.10:** Montaje de la muestra, adaptado de ref. [14].

Primero se coloca el cilindro en un calentador y se lo lleva a una temperatura superior a 74°C (temperatura de transición vítrea del adhesivo). Luego se coloca el adhesivo sobre la parte



superior del cilindro y finalmente se ubica la muestra con una pinza sobre la fina capa de adhesivo que quedó sobre el cilindro. Por último se retira el cilindro con la muestra montada y se deja enfriar. Con este método de preparación, el fabricante asegura medir las propiedades de la muestra minimizando la influencia del equipo y del portamuestra.

### **2.4.5.3 Métodos de medición**

Debido a la gran variedad de sistemas nanoestructurados estudiados, en cada caso se implementaron distintos métodos de medición. Generalmente, en las películas delgadas, cuya rugosidad es menor a los 10 nm, se utilizó el método ISO hasta una carga máxima y con un factor de decremento para luego hacer un ajuste hasta espesor cero. En los casos de muestras de cristales de PCs o recubrimientos con anodizados la rugosidad juega un rol importante y pueden estar en el orden de 1  $\mu\text{m}$ . Por este motivo, se eligieron métodos con control por desplazamiento hasta valores máximos superiores a los 1000 nm, pero inferiores a los 2000 nm (que es el límite de la punta Berkovich utilizada). En las siguientes secciones se detallan los métodos utilizados en cada tipo de muestras.

#### **2.4.5.3.1 Películas mesoporosas de $\text{SiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ tratadas térmicamente**

En los estudios de módulo indentación y dureza de películas densas y mesoporosas, se realizaron dos series de experimentos en muestras depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio: un arreglo de indentaciones de 5x5 usando el método ISO 14577 aplicando una carga máxima de 5 y de 10 mN y un factor de decremento de 0,83 [15, 16]. Los valores medidos en cada experimento fueron promediados para obtener el resultado final. La separación entre indentaciones en todos los casos fue de 25  $\mu\text{m}$  y el valor de tasa de desviación permitido fue de 0,05 nm/s. Los valores de coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) fueron: 0,2 para vidrio, 0,22 para silicio y 0,2 para la película mesoporosa; los mismos fueron obtenidos de la literatura [17].

Para evaluar la sensibilidad a la velocidad de deformación de las películas mesoporosas se realizaron ensayos de NI usando dos métodos: velocidad de carga constante (CRL) [18] y velocidad de deformación constante (CSR) [19].

#### **2.4.5.3.2 Películas mesoporosas de $\text{SiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ irradiadas con RX**

En el caso de las películas irradiadas, además de los ensayos hasta cargas máximas de 5 y 10 mN, también se realizaron ensayos hasta una carga máxima de 2 mN debido a que estas

muestras poseen menores valores de E y H que las calcinadas. En todos los casos se utilizó un coeficiente de Poisson de 0,2 y un factor de decremento de 0,83. La separación entre las indentaciones fue de 50  $\mu\text{m}$ .

#### 2.4.5.3.3 Recubrimientos de aluminio anodizado

Para los sustratos de aluminio se definieron ensayos hasta una profundidad máxima de 3000 nm para minimizar los efectos de la rugosidad. Las muestras de aluminio anodizado fueron ensayadas con dos métodos: por un lado, hasta una profundidad máxima de 1500 nm y, por otro, hasta una carga máxima de 20 gf ( $\approx 196$  mN). En todos los casos, se definieron arreglos de 5x5 con una separación de 25  $\mu\text{m}$ , una velocidad de deformación final de 0,05 1/s, un coeficiente de Poisson de 0,3 [20] y un valor de tasa de desviación menor a 0,05 nm/s.

La muestra anodizada por 2 minutos con 1052 pulsos de electrodeposición de Ni fue ensayada con un método de ciclos de carga y descarga múltiple con control por carga hasta 100 mN, 8 ciclos, tiempo de carga de 10 s y tiempo de espera de 5 s. Este estudio se realizó para evaluar los cambios en las propiedades cuando hay compactación del material.

#### 2.4.5.3.4 Recubrimientos de níquel poroso con nanopartículas de $\text{TiO}_2$

Los sustratos de acero 316L fueron ensayados hasta una carga máxima de 200 mN, un arreglo 5x5 y una separación de 25  $\mu\text{m}$ . Para el cálculo de E se utilizó  $\nu=0,25$  [ref]. Las muestras con electrodeposición de Ni se ensayaron con el método de control por carga hasta 200 mN, coeficiente de Poisson 0,3, separación de 25  $\mu\text{m}$ . Los catalizadores de Ni- $\text{TiO}_2$  fueron estudiados hasta una carga máxima de 20 mN, coeficiente de Poisson de 0,3, separación de 25  $\mu\text{m}$ .

#### 2.4.5.3.5 Nanocables de plata en matrices poliméricas

Las muestras de matrices poliméricas de PMMA fueron caracterizadas con NI con tres métodos. En primer lugar se hicieron ensayos hasta una profundidad máxima de 100 nm con una velocidad de deformación final de 0,2 1/s según lo reportado en literatura [21]. Después se realizaron ensayos hasta una carga máxima de 0,08 mN (para lograr desplazamientos máximos cercanos a los 100 nm). Finalmente, se realizaron ensayos hasta una carga máxima de 2 y 5 mN con un factor de decremento de 0,85.

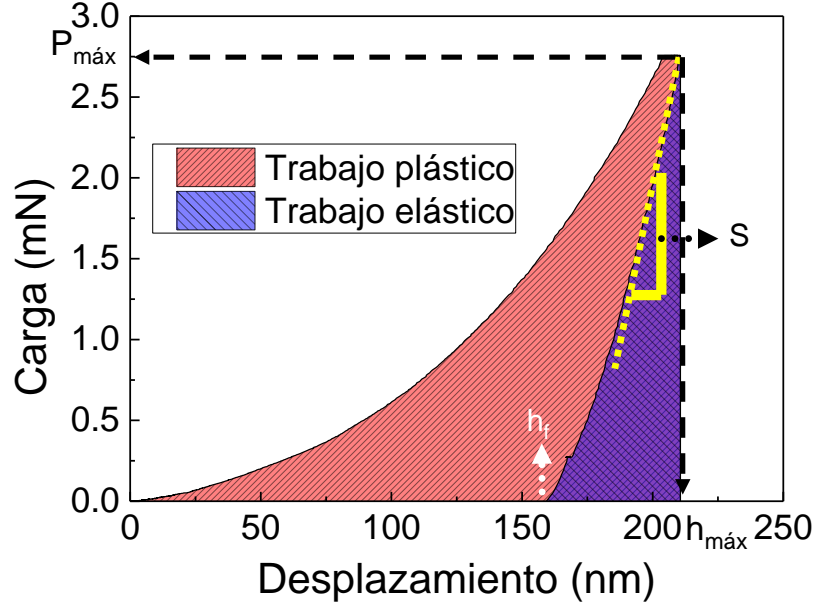
En cuanto a las películas nanocompuestas formadas por AgNWs dispersos en PMMA soportadas en sustratos de vidrio, se realizaron ensayos hasta una carga máxima de 2 y 5 mN con un factor de decremento de 0,83.

#### 2.4.5.3.6 Polímeros de coordinación

Se prepararon muestras de cristales de PC incluidos en acrílico líquido autocurable (marca Subitón). Para esto, se cortó y pulió una pieza cilíndrica de tubo de PVC y se colocó sobre una placa de vidrio y luego se depositaron los cristales de PC con una punta de espátula sobre el vidrio dentro de la región determinada por el tubo de PVC. Por otro lado, se preparó el acrílico líquido mezclando el polímero sólido y el monómero líquido con una relación masa/volumen de 0,5 g/cm<sup>3</sup>. La mezcla se vertió dentro del tubo donde estaban los cristales y se dejó curar por unas horas. Posteriormente, mediante un esfuerzo de corte se retiró el tubo con la inclusión de los cristales de la placa de vidrio. Las inclusiones fueron pulidas con papel de lija de 600 y pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  con el objetivo de exponer los cristales. Para minimizar los efectos de la rugosidad dada por el pulido con paño de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , el método empleado para medir los PCs fue hasta una profundidad máxima de 1200 nm, tiempo de mantenimiento a carga máxima de 10 s y con una velocidad de deformación final de 0,05 1/s. El  $v$  utilizado fue 0,2 [22].

#### ***2.4.5.4 Análisis de los datos***

De los experimentos de NI se obtienen curvas de carga versus desplazamiento (o profundidad) como la que se presentan en la Figura 2.11. En la figura se describe una típica curva en la cual se colorearon en rojo el área correspondiente al trabajo plástico y en azul la zona del trabajo elástico.



**Figura 2.11:** Curva carga-desplazamiento de una película delgada mesoporosa medida por NI.  $P_{máx}$ : carga máxima,  $h_{máx}$ : profundidad máxima de indentación,  $h_f$ : profundidad residual,  $S$ : rigidez.

A partir de esta curva, se pueden calcular el módulo elástico ( $E$ ) y la dureza ( $H$ ) [16, 23]. La curva de descarga se ajusta con una ley de potencias para determinar la rigidez de descarga ( $S$ ) y se calcula la derivada de la función de potencia a la profundidad máxima de penetración  $h_{máx}$ . La profundidad de contacto ( $h_c$ ) se obtiene aplicando la ecuación (2.5):

$$h_c = h_{máx} - \varepsilon \left( \frac{P_{máx}}{S} \right) \quad (2.5)$$

donde  $h_{máx}$  es la profundidad máxima de indentación,  $\varepsilon$  es una constante que depende de la geometría del indentador,  $P_{máx}$  es la carga máxima aplicada. El área de contacto ( $A$ ) se determina aplicando una función de área  $F$  (definida durante la calibración de la punta) al valor de la profundidad de contacto, como se muestra en la ecuación (2.6).

$$A = F(h_c) \quad (2.6)$$

El módulo elástico reducido ( $E_r$ ) se obtiene modificando la ecuación de Sneddon para derivar la siguiente expresión:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2.7)$$

donde  $\beta$  es un factor geométrico ( $\beta=1.034$  para una punta Berkovich). Para calcular el módulo de la muestra a partir del módulo reducido y los datos de calibración del indentador, se utiliza la ecuación (2.8).

$$\frac{1}{E_r} = \left( \frac{1-\nu^2}{E} \right) + \left( \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right) \quad (2.8)$$

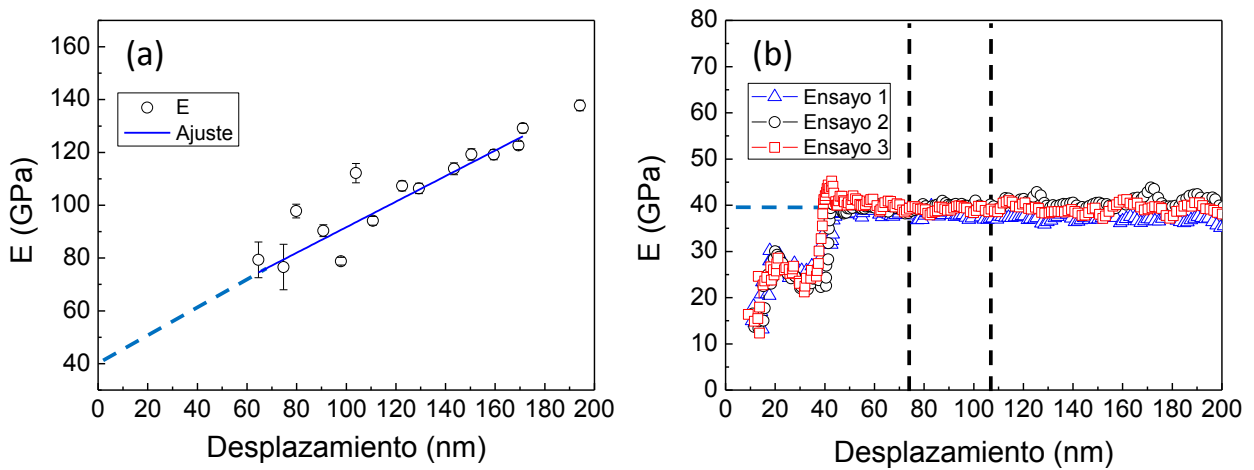
donde  $\nu$  es el coeficiente de Poisson de la muestra,  $E_i$  and  $\nu_i$  son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del indentador ( $E_i = 1141$  GPa y  $\nu_i = 0.07$  para una punta de diamante).

El módulo de dureza se obtiene después de dividir la carga máxima por el área de contacto como se describe en ecuación (2.9).

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A} \quad (2.9)$$

Hay dos tipos de ensayo de indentación: cuasiestático y dinámico [24]. En el primero, la carga se aplica a la muestra hasta un valor máximo y finalmente se retira. A lo largo de este proceso, tanto la fuerza como la profundidad de penetración del indentador se registran y luego se analizan para determinar el módulo y la dureza. Este método permite calcular un único valor de E y H por ensayo de indentación. Para evaluar las películas delgadas, se puede implementar el método ISO 14577 para extrapolar las propiedades mecánicas de la película delgada a partir de un conjunto de indentaciones realizadas a diferentes profundidades. En el caso del ensayo dinámico (denominado CSM del inglés continuous stiffness measurement), un movimiento oscilatorio se superpone a la punta mientras esta penetra en la muestra, obteniéndose múltiples registros de E y H en función de la profundidad. Así, se obtiene un conjunto de valores E y H por cada ensayo de indentación disminuyendo el tiempo del experimento y aumentando la sensibilidad en el caso de películas muy delgadas (espesores menores a 300 nm). Se debe realizar un análisis final para calcular un promedio de mediciones en un rango de profundidad especificado [15, 16, 24].

En la Figura 2.12 se muestra una comparación de los dos tipos de ensayos. Las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> mesoporosas calcinadas a 350°C (espesor  $\approx$  330 nm) se indentaron con ambos métodos, logrando valores comparables de E: (43 $\pm$ 4) GPa para ISO (método estático) y (39 $\pm$ 4) GPa en el caso de CSM (método dinámico).

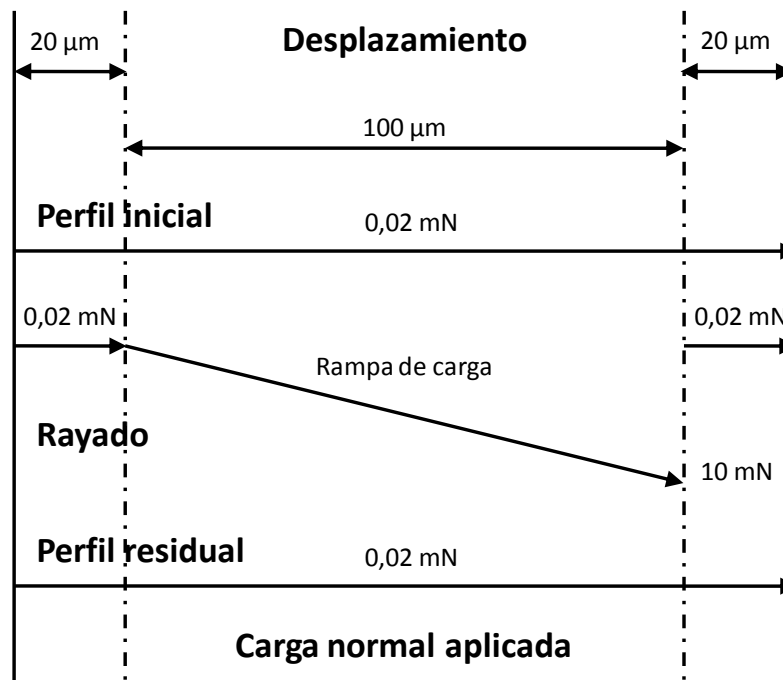


**Figura 2.12.** (a) Extrapolación del método ISO y (b) mediciones dinámicas con un cabezal CSM de películas delgadas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ .

Es interesante observar algunas características de cada gráfico. En el método ISO cada punto representa una indentación hasta una carga máxima diferente, la influencia del sustrato se visualiza por los valores E crecientes o la pendiente positiva del ajuste, y cuando la profundidad de penetración está más cerca a cero, el error en el valor de E aumenta y los valores medidos presentan una mayor dispersión. Por otra parte, en el método CSM, cada indentación genera un conjunto completo de puntos, cada ensayo es una buena medida de E y se selecciona un rango de profundidades para calcular E (generalmente entre 20% y 30% del espesor de la película). Además, es menor la influencia del sustrato.

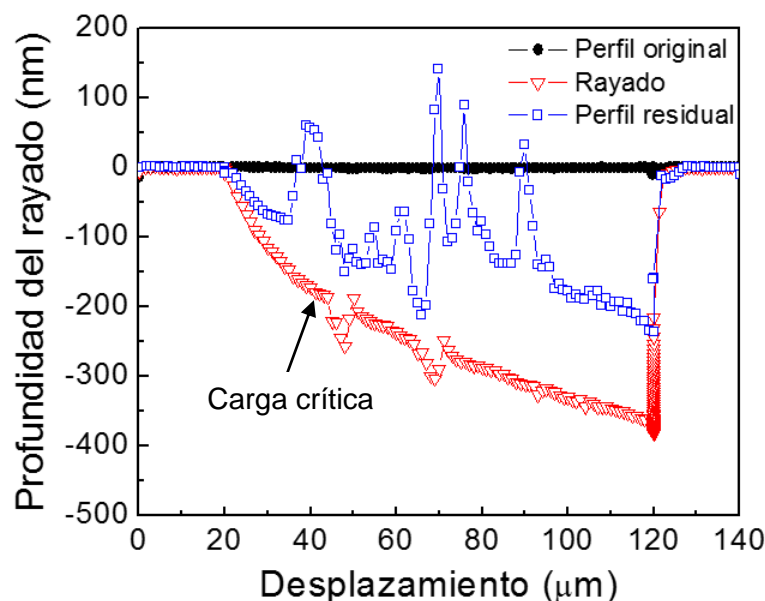
#### 2.4.5.5 Ensayos de rayado

Los ensayos de rayado también se realizaron con el nanoindentador G200 utilizando una punta Berkovich. En todos los casos se usó un método con rampa de carga creciente desde 0 hasta un valor de 10 mN, una longitud de 100  $\mu\text{m}$  y una carga para escanear la superficie rayada antes y después del ensayo de 20  $\mu\text{N}$ . En el esquema de la Figura 2.13 se describe el procedimiento experimental.



**Figura 2.13.** Esquema de un ensayo de rayado.

Antes del rayado, la punta se acerca a la superficie en condiciones predeterminadas, y luego la carga se mantiene constante (0,02 mN) a través de toda la distancia de rayado (20  $\mu\text{m}$  inicial + 100  $\mu\text{m}$  rayado directo + 20  $\mu\text{m}$  final). De esta manera, se obtiene un perfil inicial (topografía) de la superficie de la muestra antes del rayado. En el segundo paso (rayado), la punta comienza a rayar la muestra a una distancia de 20  $\mu\text{m}$  antes del punto donde comienza la rampa de carga y, finalmente, la carga se disminuye al valor inicial (0,02 mN) y se mantiene constante por otros 20  $\mu\text{m}$  más. En el tercer paso (posterior al rayado) se escanea la superficie aplicando una carga constante de 0,02 mN, como se describió en el paso previo al rayado, para obtener un perfil residual y medir la recuperación elástica del material después del rayado [25, 26]. En la Figura 2.14 se presentan las curvas de profundidad del rayado versus desplazamiento de un ensayo completo de rayado.



**Figura 2.14.** Curvas obtenidas a partir de un ensayo de rayado en una muestra de TB de espesor = 370 nm.

La carga crítica (de delaminación o fractura) se determina a partir de un cálculo que compara la rugosidad de la muestra antes y durante el ensayo de rayado. Si la rugosidad de la muestra medida durante el rayado es igual a la rugosidad medida durante el perfil inicial multiplicada por un valor llamado “coeficiente de cálculo de carga crítica”, entonces se considera que ocurrió fractura. Por ejemplo, si la rugosidad medida durante el perfil inicial fue de 10 nm y el coeficiente de cálculo de carga crítica es igual a 50, entonces el método determina que la fractura se produce cuando la rugosidad supera los 400 nm [14].

## 2.5 Referencias

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Gulf Professional Publishing, 1990.
- [2] M.C. Fuertes, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General San Martín, Instituto Sabato, 2009, pp. 208.
- [3] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chemistry of Materials*, **20** (2008) 682.
- [4] M.P. Tate, V.N. Urade, J.D. Kowalski, T.-c. Wei, B.D. Hamilton, B.W. Eggiman, H.W. Hillhouse, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 9882.
- [5] M.C. Fuertes, M. Marchena, M.C. Marchi, A. Wolosiuk, G.J.A.A. Soler - Illia, *Small*, **5** (2009) 272.
- [6] M.C. Fuertes, M.P. Barrera, J. Plá, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 4853.
- [7] H. Fujiwara, *Introduction to Spectroscopic Ellipsometry*, in: *Spectroscopic Ellipsometry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 1-11.
- [8] M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, F.N. Dultsev, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **18** (2000) 1385.
- [9] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **21** (2005) 12362.



- [10] R. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [11] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2014.
- [12] A.R. Forouhi, I. Bloomer, *Physical Review B*, **34** (1986) 7018.
- [13] K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5** (2002) F29.
- [14] I. Agilent Technologies, *Agilent Technologies Nano Indenter G200 User's Guide*, Rev C, July 2012 ed., USA, 2012.
- [15] A.C. Fischer-Cripps, *Vacuum*, **58** (2000) 569.
- [16] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, 3rd Edition ed., Springer, 2011.
- [17] T. Rahman, R. Liu, E. Ortel, R. Kraehnert, A. Antoniou, *Applied Physics Letters*, **104** (2014).
- [18] M.J. Mayo, W.D. Nix, *Acta Metallurgica*, **36** (1988) 2183.
- [19] B.N. Lucas, W.C. Oliver, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30** (1999) 601.
- [20] M. Datcheva, S. Cherneva, M. Stoycheva, R. Iankov, D. Stoychev, *Materials Sciences and Applications*, (2011).
- [21] T. Jin, Z. Zhou, Z. Liu, G. Xiao, G. Yuan, X. Shu, *Journal of Applied Polymer Science*, **132** (2015) n/a.
- [22] J.C. Tan, A.K. Cheetham, *Chemical Society Reviews*, **40** (2011) 1059.
- [23] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Journal of Materials Research*, **7** (1992) 1564.
- [24] X. Li, B. Bhushan, *Materials Characterization*, **48** (2002) 11.
- [25] J. Ballarre, E. Jimenez-Pique, M. Anglada, S.A. Pellice, A.L. Cavalieri, *Surface and Coatings Technology*, **203** (2009) 3325.
- [26] B.D. Beake, A.J. Harris, T.W. Liskiewicz, *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*, **7** (2013) 87.

### 3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS MESOPOROSOS

*“¿Sabe por qué libros como éste son tan importantes? Porque tienen calidad. Y, ¿qué significa la palabra calidad? Para mí, significa textura. Este libro tiene poros, tiene facciones. Este libro puede colocarse bajo el microscopio. A través de la lente encontraría vida, huellas del pasado en infinita profusión. Cuantos más poros, más detalles de la vida verídicamente registrados puede obtener de cada hoja de papel, cuanto más «literario» se vea. En todo caso, ésa es mi definición. Detalle revelador. Detalle reciente. Los buenos escultores tocan la vida a menudo. Los mediocres sólo pasan apresuradamente la mano por encima de ella. Los malos violan y la dejan por inútil.*

*¿Se dan cuenta, ahora, de por qué los libros son odiados y temidos? Muestran los poros del rostro de la vida. La gente comodona sólo desea caras de luna llena, sin poros, sin pelo, inexpresivas. Vivimos en una época en que las flores tratan de vivir de flores, en lugar de crecer gracias a la lluvia y al negro estiércol. Incluso los fuegos artificiales, pese a su belleza, proceden de la química de la tierra. Y, sin embargo, pensamos que podemos crecer, alimentándonos con flores y fuegos artificiales, sin completar el ciclo, de regreso a la realidad. Conocerá usted la leyenda de Hércules y de Anteo, gigantesco luchador, cuya fuerza era increíble en tanto estaba firmemente plantado en tierra. Pero cuando Hércules lo sostuvo en el aire, sucumbió fácilmente. Si en esta leyenda no hay algo que puede aplicarse a nosotros, hoy, en esta ciudad, entonces es que estoy completamente loco.”*

Fahrenheit 451 – Ray Bradbury

### 3.1 Introducción

El estudio de las propiedades mecánicas de recubrimientos nanoestructurados, y en particular de films delgados, presenta un gran interés por sus aplicaciones que incluyen sensores, catálisis, procesos de separación, células fotovoltaicas y electrónica [1-3]. En cada una de ellas, los films nanoestructurados actúan como superficie externa de dispositivos, implantes y sensores, los cuales pueden estar expuestos a ambientes hostiles. Esto requiere un conocimiento del comportamiento mecánico y tribológico de las películas soportadas para evitar fenómenos de delaminación, fractura y desgaste. Sin embargo, resulta sumamente complejo determinar cuáles son las características texturales que afectan en mayor medida las propiedades mecánicas y tribológicas de estos materiales avanzados. En la mayoría de los casos, los materiales industriales presentan características como rugosidad, porosidad, distintas fases cristalinas y espesores variables, los cuales influyen en el comportamiento general del sistema película-sustrato. Aislar el efecto de cada variable en estos sistemas reales es demasiado complejo, y es por ello que se eligieron las PDM como sistemas modelo para realizar la ponderación de cada característica textural en la variación de módulo elástico, dureza y propiedades tribológicas de recubrimientos nanoestructurados y nanoporosos. Otra característica sobresaliente de estos materiales es la baja rugosidad superficial (menor a los 5 nm), lo que permite realizar el estudio de las propiedades mecánicas mediante NI minimizando el error en la determinación del área de contacto entre el indentador y la muestra [4].

La bibliografía disponible acerca de las propiedades mecánicas de PDM es escasa. Murray *et al.* [5] publicaron un trabajo en el que comparan técnicas de medición de densidad, porosidad y módulo elástico en PDM de SiO<sub>2</sub>. Los valores de porosidad estaban entre 36-55%, los de módulo fueron inferiores a 4 GPa y las durezas entre 0,1 y 0,5 GPa. Posteriormente, Fan *et al.* [6] estudiaron las propiedades mecánicas de películas de SiO<sub>2</sub> con distintas estructuras de poros (cúbica, hexagonal y desordenada) moldeadas con Brij56. Las películas presentaron porosidades entre 35 y 50% y los valores de módulo elástico obtenidos figuraban en el intervalo entre 10 y 20 GPa. En referencia a las PDM de TiO<sub>2</sub>, Lancelle-Beltran *et al.* [7] observaron una disminución en el módulo elástico (medido por PEA) desde 8 hasta 1 GPa con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico, en muestras de PDM con porosidades entre 25 y 30%. Estos autores atribuyeron esta disminución a un efecto de superplasticidad relacionado a la presencia de nanocristales de la fase anatasa. Más recientemente, Rahman *et al.* [8] estudiaron PDM de TiO<sub>2</sub> con porosidades de 32-44% y obtuvieron módulos entre 62 y 100 GPa y durezas entre 2,8 y 3,4 GPa.

Las variables principales a tener en cuenta a la hora evaluar el comportamiento mecánico de una PDM son:

- Espesor de la película
- Volumen poroso
- Diámetro de poro
- Espesor de pared
- Cristalinidad
- Grado de consolidación del óxido

En general, no es sencillo analizar la influencia de cada una de ellas por separado y es habitual tener una combinación de variables que están alterando el comportamiento mecánico.

Entre los componentes de un sol que se pueden modificar para controlar la estructura de la PDM están la cantidad de surfactante y de solvente. Se definen:

$$s = \frac{[surfactante]}{[metal]}$$

$$a = \frac{[EtOH]}{[metal]}$$

El espesor se puede modificar con la velocidad de dip-coating y con la viscosidad del sol. Debido a la conocida influencia del sustrato en las mediciones de propiedades mecánicas de películas muy delgadas (espesores < 100 nm) mediante la técnica de NI, en el presente trabajo de tesis se trataron de obtener films con espesores mayores a 100 nm para cada sistema estudiado. En una primera instancia se modificó la relación **a** para obtener soles más viscosos, obteniéndose monocapas con espesores del orden de los 250 nm. Otra alternativa fue preparar soles más diluidos y depositar varias capas. Esta opción fue la utilizada mayoritariamente en el trabajo de tesis dado que se lograron multicapas con espesores del orden de los 300 nm con películas estables mecánicamente. Por otra parte, el volumen poroso se puede regular preparando soles con distinta relación **s** y, por ende, cambiando la cantidad de surfactante en la película. El diámetro de poro se puede variar cambiando el tipo de surfactante utilizando para moldear la película. También la geometría del poro sufre alteraciones con el tratamiento térmico utilizado debido a la contracción en el espesor de la película en la dirección perpendicular al sustrato. El espesor de pared presenta una dependencia compleja. Por un lado, influye el tipo de surfactante y la relación **s** utilizada debido a que algunos sistemas presentan distintas mesofases según la concentración utilizada. Por otro lado, en función del tipo de óxido y el tratamiento térmico utilizado, las películas delgadas mesoporosas y densas pueden cristalizar en fases con propiedades mecánicas diferentes. Esto es lo que sucede en los óxidos de

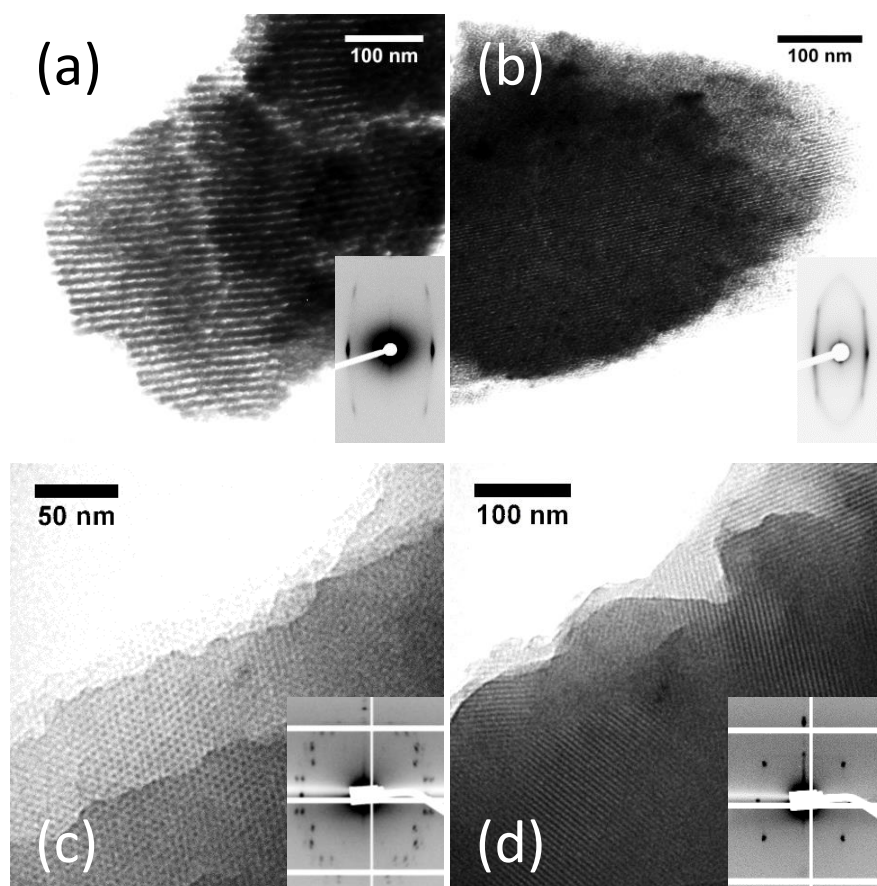
metales de transición como titanio o zirconia. Si la fase cristalina del óxido presenta distintas propiedades mecánicas, el aumento del porcentaje de cristalinidad debería evidenciarse en un cambio en el comportamiento mecánico. A su vez, los tratamientos térmicos pueden alterar la densidad de la pared del óxido mediante una disminución de la microporosidad. Por último, se debe considerar el grado de consolidación del óxido. Como se detalló en el Capítulo 2, la consolidación de la matriz inorgánica se realizó con tratamientos térmicos y por medio de RX de alta energía. Esta última técnica permite lograr una consolidación más suave y controlada, minimizando la contracción de la película. Con la variación de la dosis de RX utilizada, es decir, del tiempo de exposición de los films a los RX, se pueden obtener películas con distinto grado de consolidación y, por lo tanto, con distinto comportamiento mecánico.

En suma, en este capítulo se presenta un estudio detallado del cambio de las propiedades mecánicas de PDM en función de variables estructurales y del procesamiento de las películas.

### **3.2 Descripción general de las películas estudiadas**

En la primera parte de este capítulo se describe el estudio de películas delgadas de óxidos mesoporosos soportadas en sustratos. En los ensayos de NI podemos evaluar la deformación elástica y plástica utilizando esfuerzos de compresión. En los ensayos de rayado el material se deforma plásticamente para estudiar si se produce fractura del mismo y, en caso de producirse, a qué valores de carga crítica ocurren las fracturas o delaminaciones.

A nivel estructural, las películas TB y TF presentan el mismo arreglo de poros, cúbico centrado en el cuerpo ( $Im\bar{3}m$ ), y distinto tamaño de poro. Además, según el tratamiento térmico utilizado, en estas películas de óxido de titanio puede cristalizar la fase anatasa (normalmente a temperaturas mayores a 300°C) que posee propiedades mecánicas diferentes a las del material amorfo y el arreglo de poros cúbico puede transformarse en una estructura más abierta, del tipo “grid-like” o canales [9]. A su vez, las muestras de SC y SB muestran un diámetro de poro similar, pero distinto arreglo de poros y espesor de pared. Algunas de las similitudes y diferencias entre los sistemas estudiados se pueden evidenciar por TEM y SAXS-2D, como se muestra en la Figura. 3.1.



**Figura 3.1.** Imágenes de TEM y patrones SAXS-2D (insets) de películas de (a) TF, (b) TB, (c) SC y (d) SB.

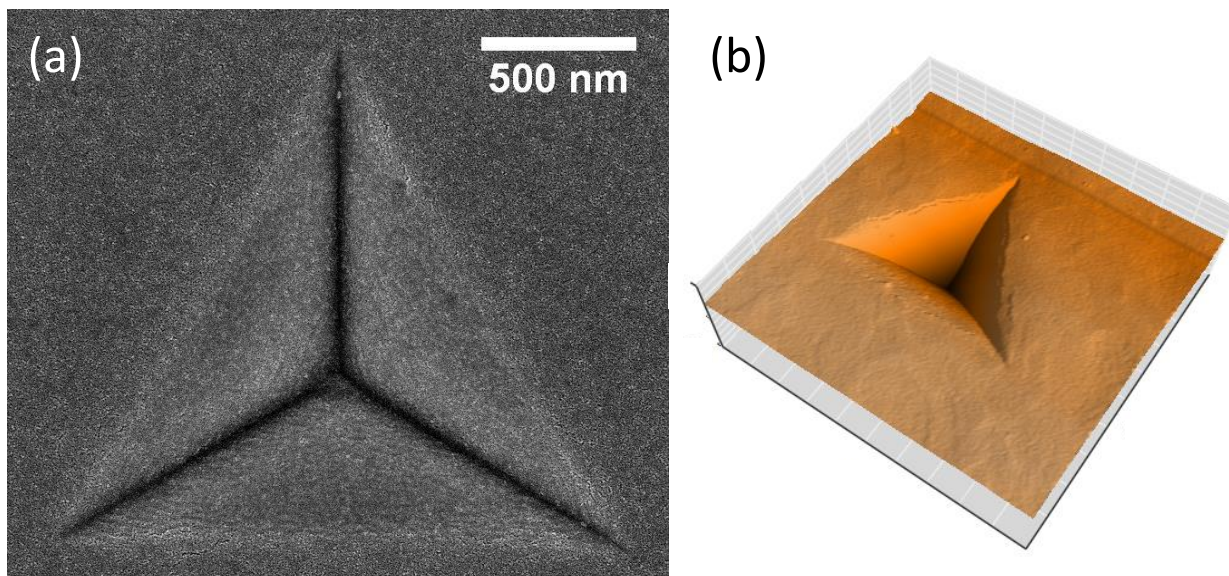
En la Tabla 3.1 se detallan los sistemas que fueron estudiados indicando los intervalos de valores del volumen poroso (VP), diámetro de poro ( $D_p$ ), espesor de pared ( $E_p$ ), los tipos de arreglos de poros que se pueden obtener y si puede presentar cristalinidad para las temperaturas de calcinación utilizadas.

Sistema	VP (%)	$D_p$ (nm)	$E_p$ (nm)	Arreglo de poros	Cristalinidad
SB	20-40	2-6	2	$Im\bar{3}m$	No
SC	25-45	2-4	1-3	3D-hex, $Pm\bar{3}n$ , 2D-hex	No
TB	10-45	2-6	2-4	$Im\bar{3}m$	Sí
TF	25-40	4-8	6	$Im\bar{3}m$	Sí

**Tabla 3.1:** Resumen de los sistemas estudiados y sus principales características estructurales.

### 3.3 Deformación de películas delgadas de óxidos mesoporosos

En un ensayo convencional de NI, la punta de diamante del nanoindentador comprime la película delgada mesoporosa produciendo deformación elástica y plástica, y dejando una impronta como la que se observa en la Figura 3.2.



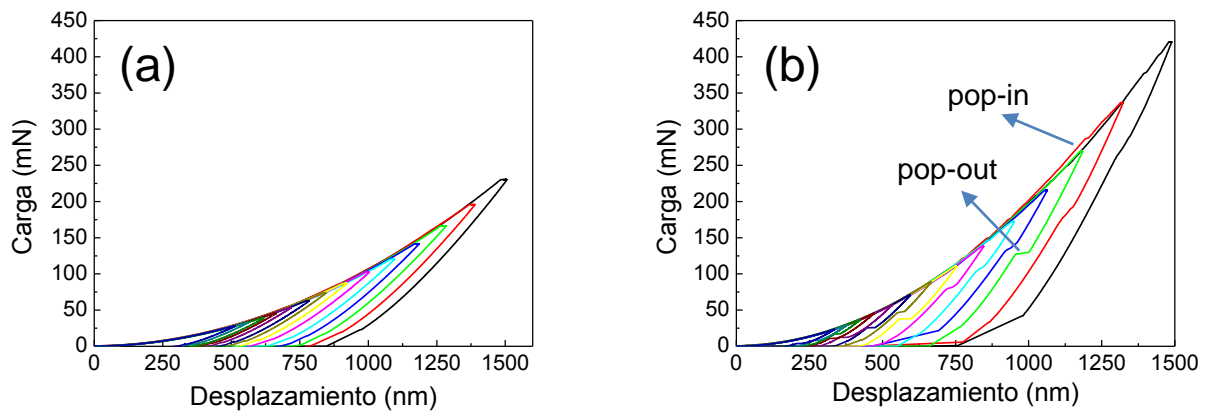
**Figura 3.2:** Improntas residuales de ensayos de NI realizados en una película delgada mesoporosa (a) del sistema TB medida con SEM y (b) del sistema SC medida con AFM.

La muy baja rugosidad de las muestras (menos de 5 nm) hace posible obtener valores reproducibles de  $E$  en toda el área ensayada, cerca de  $4 \text{ cm}^2$ . Notablemente, no se observaron fenómenos de fractura durante los ensayos realizados en esta tesis. Este hecho puede estar relacionado con la relajación de las tensiones aplicadas en los vértices de la punta debida a la presencia de poros, mejorando la tenacidad a la fractura de estos materiales [10].

La deformación genera reacomodamiento de materia y la porosidad del recubrimiento ayuda a evitar la fractura. Un comportamiento similar fue observado en un trabajo que compara la deformación de una película mesoporosa de  $\text{SiO}_2$  con porosidad accesible y otra película idéntica con nanopartículas de CdS dentro de los poros [11]. En este trabajo se observó que las películas delgadas mesoporosas sin nanopartículas presentaron un comportamiento plástico. Además, calcularon el módulo elástico de las paredes y notaron que los valores obtenidos eran muy inferiores a la sílice densa, lo que se relaciona con la existencia de microporosidad dentro de las paredes (que estimaron en un 40%). Por otro lado, las películas con nanopartículas evidenciaron un comportamiento frágil. La capacidad de la película para almacenar tensiones causó la delaminación del recubrimiento en lugar de generar una deformación plástica distribuida como en el caso de los films con los poros accesibles [11].

Antes de estudiar las películas delgadas, se deben caracterizar los sustratos utilizados como soporte de las mismas. Se midieron los sustratos de vidrio y de silicio. En el caso del sustrato de vidrio, se programó un ensayo utilizando el método ISO 14577 hasta una carga máxima de 230 mN con un factor de decremento de 0,65. Para el sustrato de silicio, se diseñó un experimento utilizando el método ISO 14577 hasta una carga máxima de 420 mN con un factor

de decremento de 0,8. En el siguiente gráfico se pueden ver algunas de las curvas obtenidas en estos experimentos.



**Figura 3.3:** Curvas carga vs. desplazamiento para los dos sustratos: (a) vidrio y (b) silicio.

En las curvas correspondientes al sustrato de silicio se pueden apreciar fenómenos de “pop-in” y “pop-out” debido a la transformación de fase inducida por presión, que es conocida en este material [4]. La comparación de los valores obtenidos en los ensayos de NI con los reportados en la bibliografía se detalla en la Tabla 3.2.

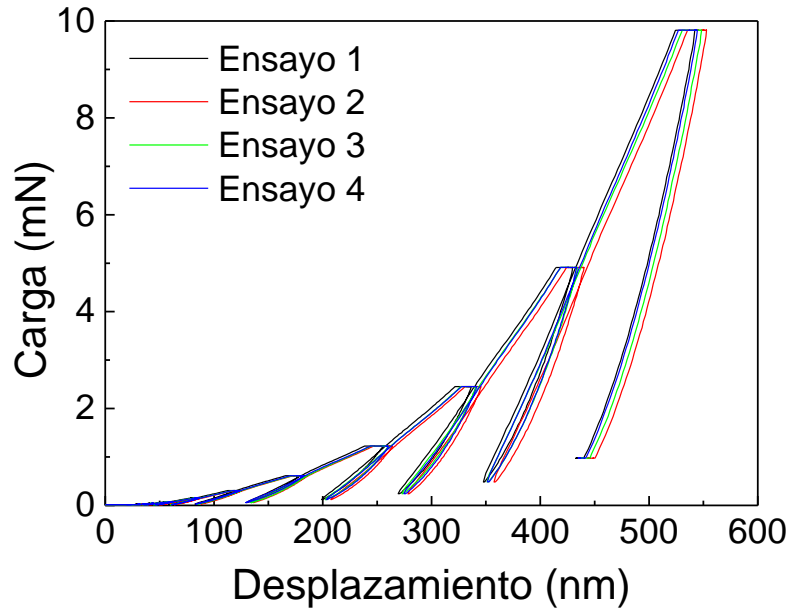
Sustrato	$E_{IT}$ [GPa]	$E_{IT}$ reportado[GPa]	$H_{IT}$ [GPa]	$H_{IT}$ reportado[GPa]	Ref.
Vidrio	$78 \pm 2$	70-90	$6,4 \pm 0,2$	6-8	[4, 12]
Silicio	$179 \pm 6$	170-180	$11,2 \pm 0,8$	10-12	[4, 13]

**Tabla 3.2:** Resumen de las medidas de propiedades mecánicas de los sustratos utilizados de vidrio y silicio.

Los valores medidos de módulo elástico y dureza correspondientes a los sustratos de vidrio y silicio están en el intervalo de valores esperados según lo reportado en la bibliografía [4, 12, 13].

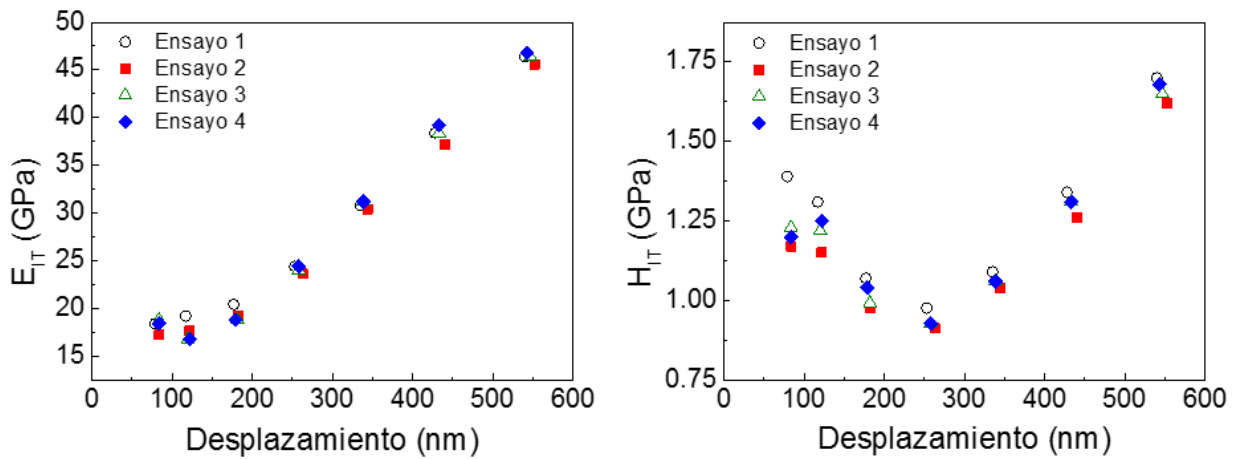
El efecto de la compactación de los poros en las propiedades mecánicas fue estudiado en el sistema SC. Se definió un experimento de ciclos múltiples de carga y descarga en el cual se ensaya la muestra en la misma ubicación y se aplican cargas crecientes hasta llegar a una carga máxima de 10 mN. En la Figura 3.4 se exhiben las curvas de ciclos de carga y descarga obtenidas en una muestra multicapa del sistema SC calcinada a 350°C con un espesor de 720 nm, sobre sustrato de vidrio.





**Figura 3.4:** Ciclos múltiples de carga vs. desplazamiento para una muestra de SC sobre vidrio.

Los valores de  $E_{IT}$  y  $H_{IT}$  obtenidos en cada curva de carga y descarga se detallan en la Figura 3.5. Los valores de módulo elástico obtenidos para los menores desplazamientos se encuentran entre 15 y 20 GPa, están en buen acuerdo con lo reportado en la literatura [6, 14] y con los experimentos de NI realizados utilizando el método ISO que se detallarán más adelante en la sección 3.4.1.3. Se puede apreciar que cuando se comprime el material, los valores de módulo elástico y dureza se aproximan a los valores de  $\text{SiO}_2$  denso ( $E_{IT} \approx 60$  GPa,  $H_{IT} \approx 3$  GPa).



**Figura 3.5:** Módulo elástico y dureza en función del desplazamiento de la punta en el interior del film obtenidos a partir de ciclos múltiples para una muestra de SC sobre vidrio.

La dureza muestra una zona con un “plateau” entre valores de desplazamiento en el intervalo de 200 a 350 nm y un leve aumento para los menores desplazamientos (menos de 150 nm) producto de efectos superficiales (o “size effect”) [4, 15]; el valor extraído de  $H$  es de  $(1,0 \pm 0,1)$

GPa en el orden de magnitud del trabajo de Murray et al. [5]. Para desplazamientos superiores a 400 nm la dureza aumenta producto de la densificación del material y la influencia del sustrato.

### **3.4 Efecto de la variación del surfactante**

El efecto de la variación del surfactante (tipo de surfactante y cantidad agregada a los soles) en las estructuras y propiedades de las películas delgadas finales se estudió en los sistemas TF, TB, SB y SC. Los tres primeros presentan menor complejidad debido a que el arreglo de poros generado por el agente moldeante para el rango de  $s$  estudiado corresponde a una estructura centrada en el cuerpo del tipo  $Im\bar{3}m$  o a estructuras de poros de orden local. Sin cambios en la estructura de arreglo de poros, la principal variación se da en el volumen poroso, lo cual afecta de manera decisiva las propiedades mecánicas. Los sistemas TF y TB poseen entonces igual estructura, pero difieren en el tamaño de poros. El sistema SC agrega más dificultad al estudio introduciendo el cambio de mesofase (estructura del arreglo de poros) a medida que se modifica  $s$ . La variación de la  $s$ , en este caso, tiene una influencia compleja dado que afecta tanto al volumen poroso como al espesor de pared y estos factores pueden cambiar las propiedades de sorción y las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.

A continuación se analizarán por separado los efectos de la variación del volumen poroso y de la variación del tamaño de poro.

#### **3.4.1 Efecto del volumen poroso**

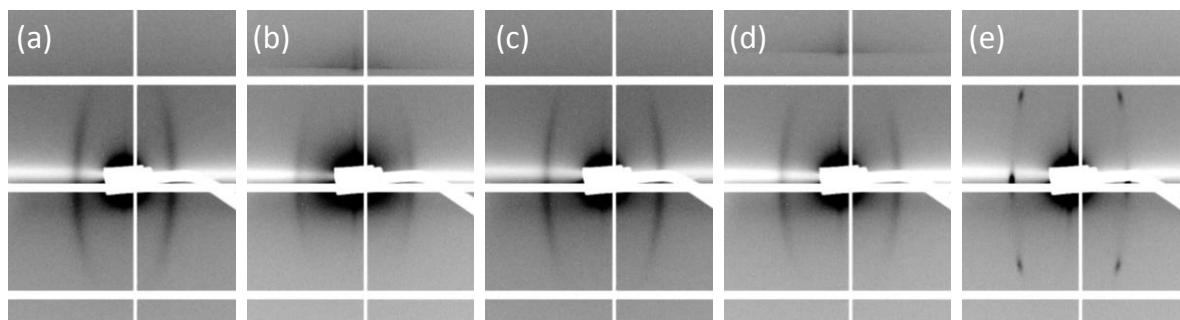
Como fue mencionado en la introducción, el volumen poroso es una de las variables estructurales más importantes al momento de evaluar los cambios en las propiedades mecánicas de las PDM. Esta variable se modifica mediante la relación  $s$ , incrementando la cantidad de surfactante en el sol.

Se presentan los sistemas TB, SB y SC, y la comparación entre ellos. En todos los casos se evaluará, no solamente el efecto de la porosidad accesible sino también de alteraciones en la densidad de la pared.

##### **3.4.1.1 Sistema TB**

Se estudió el sistema TB variando la relación molar  $s$  entre 0 y 0,05. Para este estudio se prepararon monocapas partiendo de un sol sin surfactante y se fue agregando Brij58 en

incrementos de  $s$  de 0,005. Las muestras fueron calcinadas durante 2 horas a una temperatura de 350°C. Para analizar los cambios estructurales se realizaron experimentos de SAXS-2D cuyos patrones se muestran en la Figura 3.6.



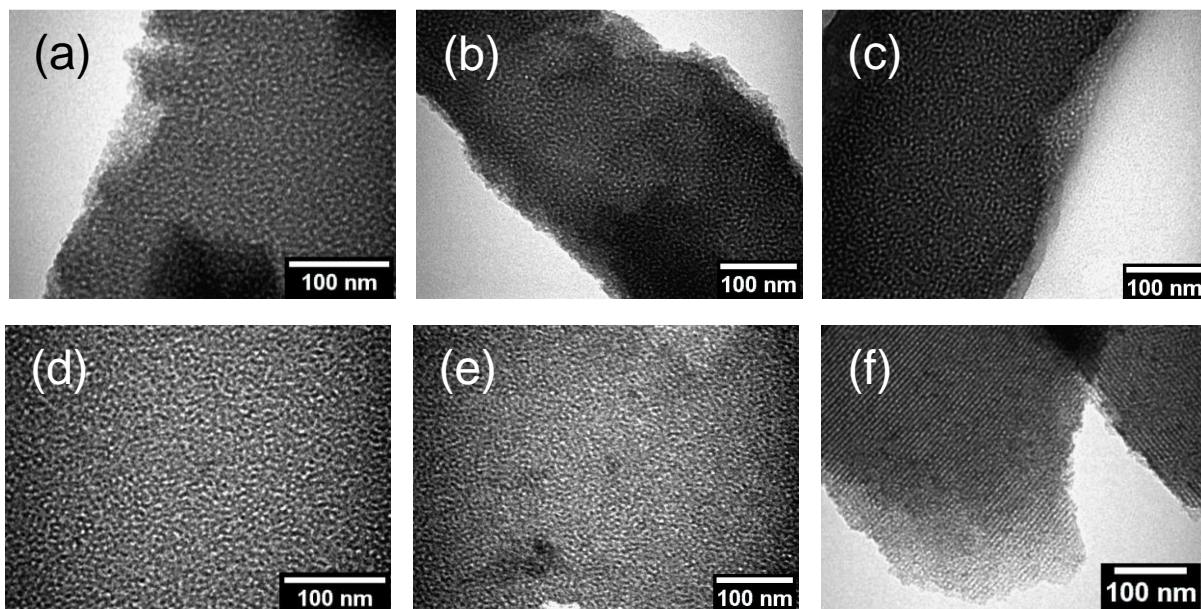
**Figura 3.6:** Patrones de SAXS-2D de las muestras de TB con  $s$  (a) 0,01, (b) 0,02, (c) 0,03, (d) 0,04 y (e) 0,05.

Los patrones de la Figura 3.6 muestran elipses que se atribuyen a estructuras mesoporosas con orden local. Únicamente el patrón SAXS-2D correspondiente a la  $s$  de 0,05 evidencia un arreglo de puntos correspondiente a una estructura mesoporosa ordenada de tipo  $Im\bar{3}m$ . En la Tabla 3.3 se muestran las distancias interplanares para planos de poros de la familia  $(\bar{1}10)$  de películas del sistema TB con relaciones molares  $s$  de 0,01 a 0,05, considerando arreglos cúbicos de poros en todos los casos.

Muestra	Relación molar $s$	Distancia interplanar $(\bar{1}10)/nm$
TB010	0,01	$7,8 \pm 0,3$
TB020	0,02	$6,9 \pm 0,3$
TB030	0,03	$6,7 \pm 0,3$
TB040	0,04	$6,6 \pm 0,3$
TB050	0,05	$6,5 \pm 0,3$

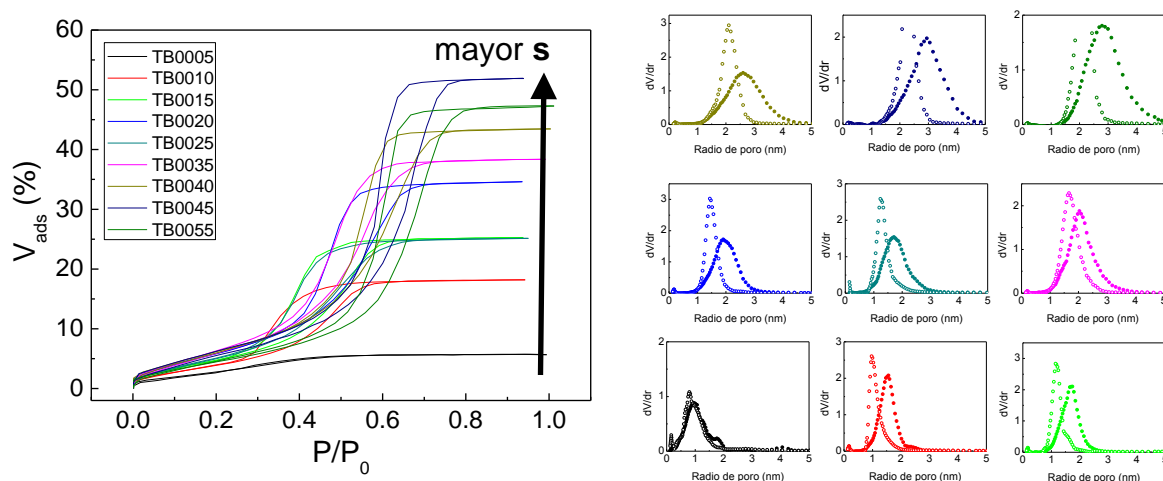
**Tabla 3.3:** Distancias interplanares para muestras de sistema TB con distintas relaciones molares  $s$

Los valores de distancias interplanares están en el intervalo esperado de  $(6,4 \pm 0,5)$  nm de acuerdo a lo reportado anteriormente para sistemas similares [16]. El arreglo de poros se puede observar también por TEM como se aprecia en la Figura 3.7.



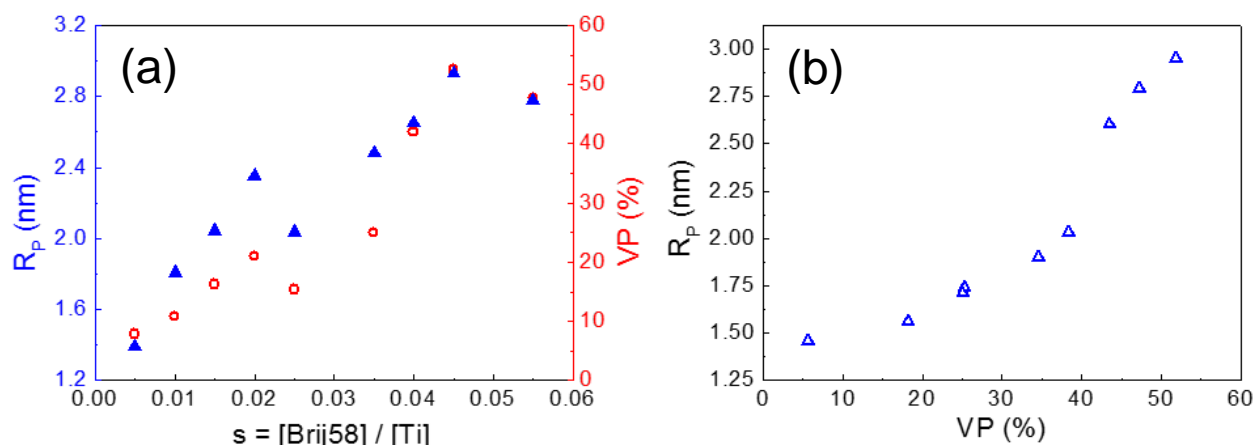
**Figura 3.7:** Imágenes de TEM de películas mesoporosas de TB con distinta  $s$ : (a) 0,005, (b) 0,01, (c) 0,015, (d) 0,025, (e) 0,035 y (f) 0,05.

De manera coincidente con los patrones SAXS-2D, solo para el valor de  $s=0,05$  se pudo observar por TEM una película mesoporosa ordenada. Para determinar los valores de volumen poroso y distribución de tamaño de poro en estos sistemas se realizaron experimentos de PEA. Las curvas de adsorción-desorción de agua obtenidas se muestran en la Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Isotermas de adsorción-desorción de agua obtenidas (izquierda) y distribución de tamaño de poros y cuellos (derecha) para las películas del sistema TB con  $s$  variable.

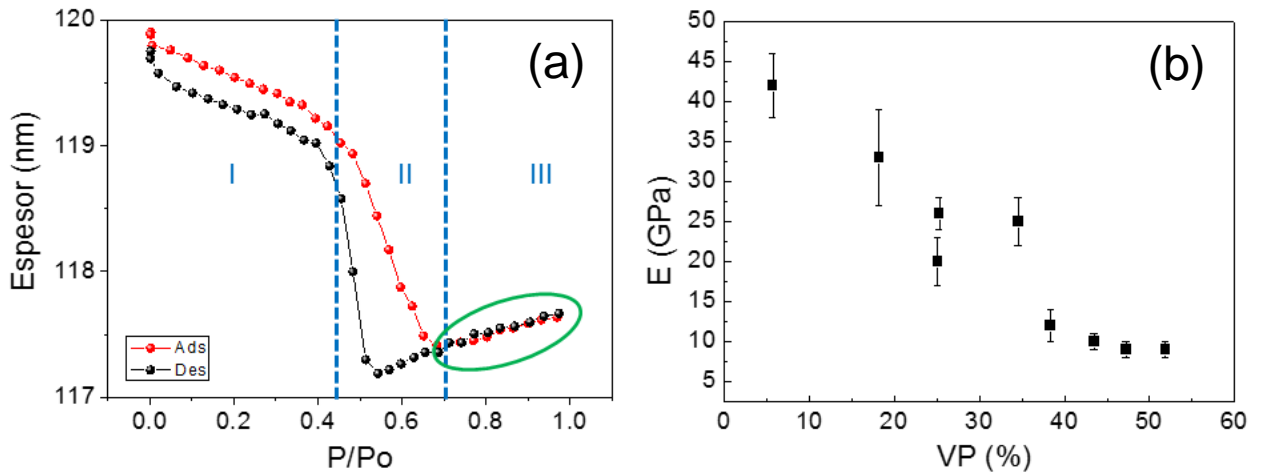
En la Figura 3.8 se puede observar que las isotermas son tipo IV, características de los materiales mesoporosos que presentan condensación capilar como se explicó en el Capítulo 2 [17]. Con la información obtenida en estos experimentos se calculó el volumen poroso y el radio de poro. En la Figura 3.9 se presenta el radio de poro y el volumen poroso en función de  $s$  y radio de poro en función del volumen poroso.



**Figura 3.9:** (a) Radio de poro (▲) y volumen poroso (○) en función de  $s$  y (b) radio de poro en función del volumen poroso.

Tanto el radio de poro como el volumen poroso muestran un incremento con el aumento de la relación molar  $s$ . De la comparación del radio de poro en función del volumen poroso se puede apreciar un cambio en la pendiente a partir de radios de poro mayores a 2 nm. Este tipo de cambio fue observado anteriormente por Vanstreels y colaboradores [18], quienes estudiaron dieléctricos de baja constante dieléctrica (baja-k) basados en organosilicatos y notaron que para películas con diámetro de poro por debajo de 2 nm, el módulo de Young y porosidad varían linealmente con el diámetro de poro con una pendiente, mientras que para películas con un diámetro medio de poro superior a 2 nm, la pendiente se modifica. Estos fenómenos fueron vinculados por estos autores con la percolación de los poros. Las películas con volumen poroso por debajo del límite de percolación (VP~40%) pueden presentar un comportamiento diferenciado debido a la estructura y morfología de poro de orden local. Los films con bajas porosidades (VP~10%) pueden tener una distribución inhomogénea de poros; mientras que a medida que aumenta la porosidad (VP~40%) los poros se empiezan a distribuir de manera más homogénea en todo el volumen del film [14, 18-20].

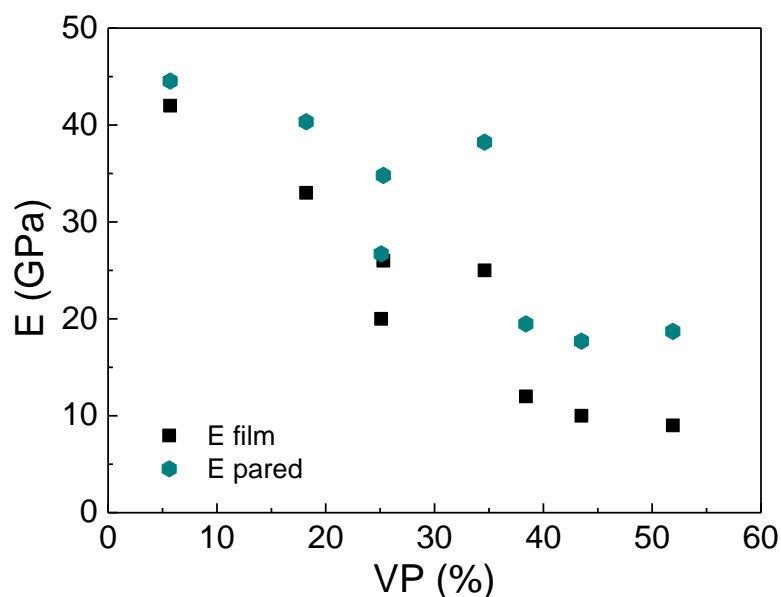
A partir de las mediciones de PEA se determinó la variación del espesor con la humedad relativa durante la condensación capilar y, mediante la aplicación del modelo propuesto por Boissiere *et. al.* [21], se calcularon los valores de módulo elástico. En la Figura 3.10 se presentan un ejemplo de contracción con la HR y los valores de módulo elástico calculados a partir de los resultados de los experimentos de PEA.



**Figura 3.10:** (a) Ejemplo de medida de PEA utilizada para calcular E y (b) módulo elástico medido por PEA ( $E_{PEA}$ ) en función del volumen poroso (VP) para las muestras del sistema TB.

El aumento del volumen poroso se traduce en una disminución del valor de módulo elástico. Este comportamiento es comparable al observado en sistemas cerámicos similares con porosidad variable [5, 6, 8, 22]. Es importante destacar que las películas “densas” de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método sol-gel presentan una porosidad residual que puede llegar a valores del 10% [23, 24]. Por este motivo, los valores de las películas que denominamos densas son inferiores a los datos conocidos en bibliografía para el mismo material completamente densificado ( $E=130\text{-}150$  GPa,  $H=11\text{-}13$  GPa [4]). En la Figura 3.10.b se pueden distinguir dos zonas: una primera región con una disminución muy marcada del módulo, desde  $\sim 40$  GPa para bajas porosidades hasta 20 GPa para porosidades del 35%; y luego una meseta alrededor de los 10 GPa para porosidades entre 35 y 50% (correspondiente a films con  $R_p > 2$  nm). Este comportamiento muestra un buen acuerdo con lo reportado en los trabajos de Vanstreels [14, 18-20] y parece tener el mismo origen, es decir, la percolación de los poros en la película mesoporosa, con la diferencia que en el caso de los organosilicatos, el límite de percolación se encontraba alrededor del 25% y en la matriz de dióxido de titanio se aprecia para porosidades mayores al 35%.

Se aplicó el modelo de Voigt [11] para calcular el módulo de la pared ( $E_p$ ) a partir de los valores de volumen poroso y módulo elástico obtenidos; los resultados se grafican en la Figura 3.11

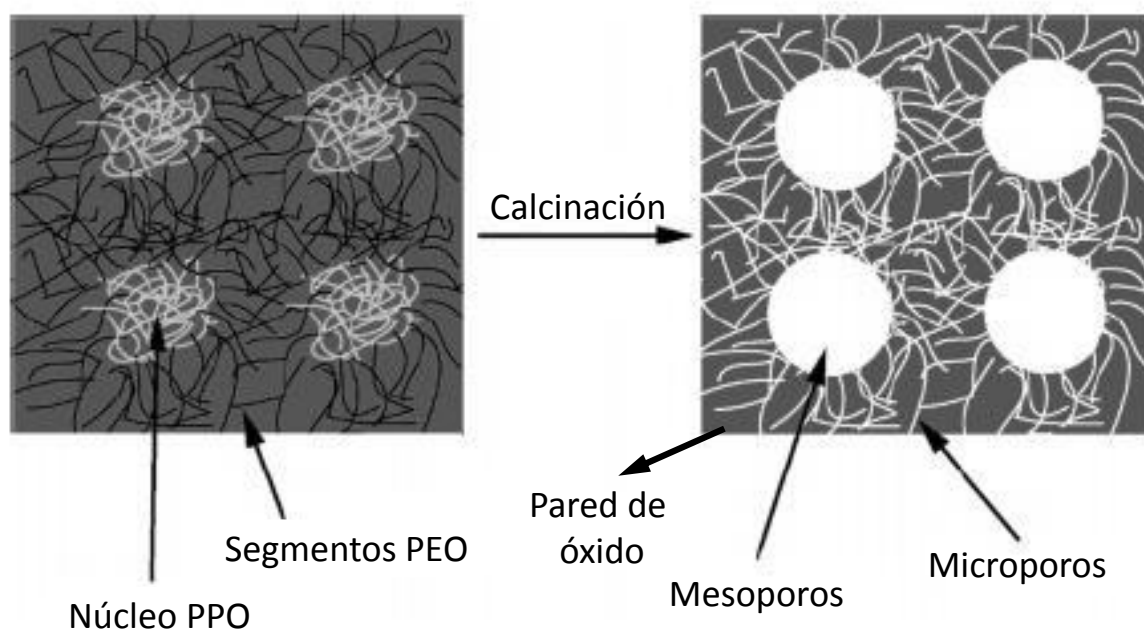


**Figura 3.11:** Módulo elástico medido por PEA y módulo de la pared calcinado en función del volumen poroso para las muestras del sistema TB.

Se pueden distinguir dos regiones diferenciadas. En la primera región (hasta VP de 35%), el cambio de E presenta una disminución abrupta y este efecto está gobernado principalmente por el aumento del VP, es decir, la mesoporosidad; mientras que en la segunda (VP entre 35 y 50%) el valor de E disminuye levemente, lo cual está afectado más por la microporosidad de la pared.

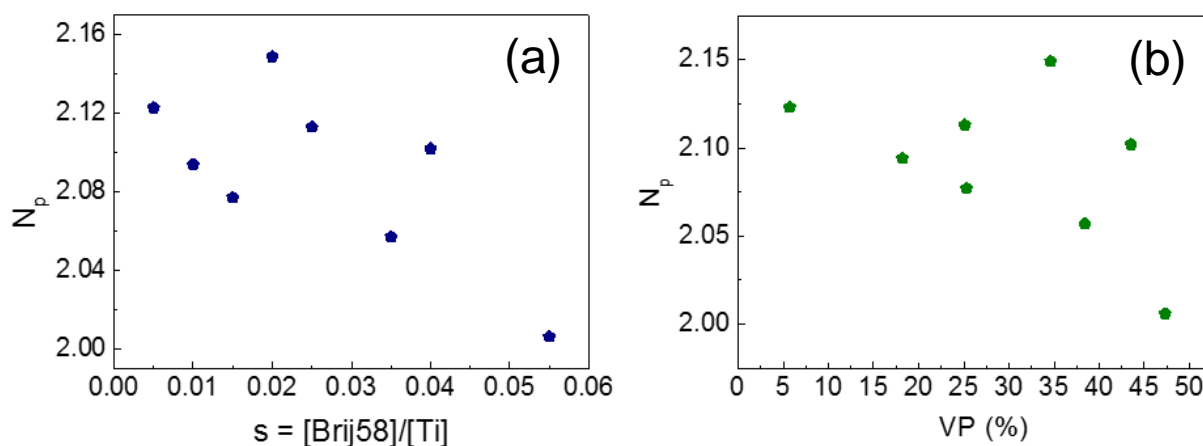
Los valores del módulo de la pared son inferiores a los de la titania “bulk” previamente mencionados, en todos los casos. El módulo de la pared se redujo de 45 GPa hasta 20 GPa a medida que aumentó  $s$ . El  $E_p$  (que no considera la porosidad en la mesoescala) debería tener un valor cercano al de la titania “bulk” si no existiera porosidad ocluida. La diferencia del módulo de la pared con los valores de módulo para la titania densa se pueden explicar entonces por la presencia de microporosidad, típica de los materiales sintetizados con procesos sol-gel [24]. Además, se observa que  $E_p$  disminuye a medida que aumenta la cantidad de surfactante y, por ende, el volumen poroso. Este descenso de  $E_p$  se podría deber al incremento de la microporosidad de la pared como consecuencia del aumento de surfactante en el sistema antes de la calcinación. Este efecto se ha observado previamente en sistemas similares [25-29]. El surfactante de tipo Pluronic genera la mesoporosidad, pero además sus cadenas interpenetran parcialmente la pared del óxido (ver Figura 3.12) generando una microporosidad adicional para mayores valores de  $s$ . En el esquema de la Figura 3.12 se explica el origen de la meso y microporosidad para películas moldeadas con un copolímero en bloque compuesto por óxido de polipropileno (PPO) y óxido de polietileno (PEO).





**Figura 3.12:** Esquema de una película moldeada con copolímero en bloque que genera mesoporos y microporos luego del tratamiento térmico, adaptado de la ref. [30].

Una manera indirecta de determinar cómo varía la microporosidad con el aumento de la cantidad de surfactante es calcular el índice de refracción de la pared ( $N_p$ ) de las muestras estudiadas a partir de los datos obtenidos en las mediciones de PEA [31]. En la Figura 3.13 se grafica el  $N_p$  para muestras con diferente  $s$  y también se muestra el gráfico que relaciona  $N_p$  con el volumen poroso accesible medido. El  $N_p$  muestra una tendencia a disminuir (del orden de un 5%) con el aumento de  $s$  y esto indicaría que la microporosidad de la pared aumenta con el agregado de surfactante. La misma tendencia se observa al relacionar  $N_p$  con VP. De la comparación de las Figuras 3.11 y 3.13 se puede postular que la microporosidad se incrementa levemente a medida que se agrega más surfactante al sol.

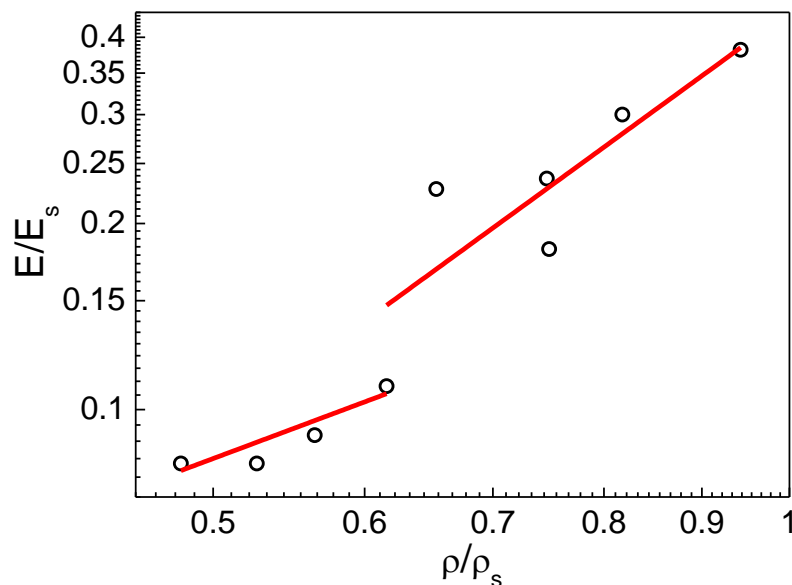


**Figura 3.13:** Índice de refracción de la pared ( $N_p$ ) en función (a) de  $s$  y (b) del volumen poroso para las muestras del sistema TB.



En línea con las observaciones anteriores, los gráficos de  $N_p$  en función de  $s$  y en función de VP muestran, nuevamente, dos zonas. En la primera se aprecia una menor disminución de  $N_p$  debido a que no hay grandes cambios en la pared y, en la segunda, la disminución es más pronunciada porque el VP no afecta tanto al  $N_p$  como la microporosidad de la pared.

Además, se calcularon los valores de módulo relativo ( $E/E_s$ ) y densidad relativa ( $\rho/\rho_s$ ) y se realizó un ajuste de los datos obtenidos con el modelo de sólido celular de Gibson-Ashby [32].



**Figura 3.14:** Módulo elástico relativo en función de la densidad relativa para las muestras del sistema TB con  $s$  variable.

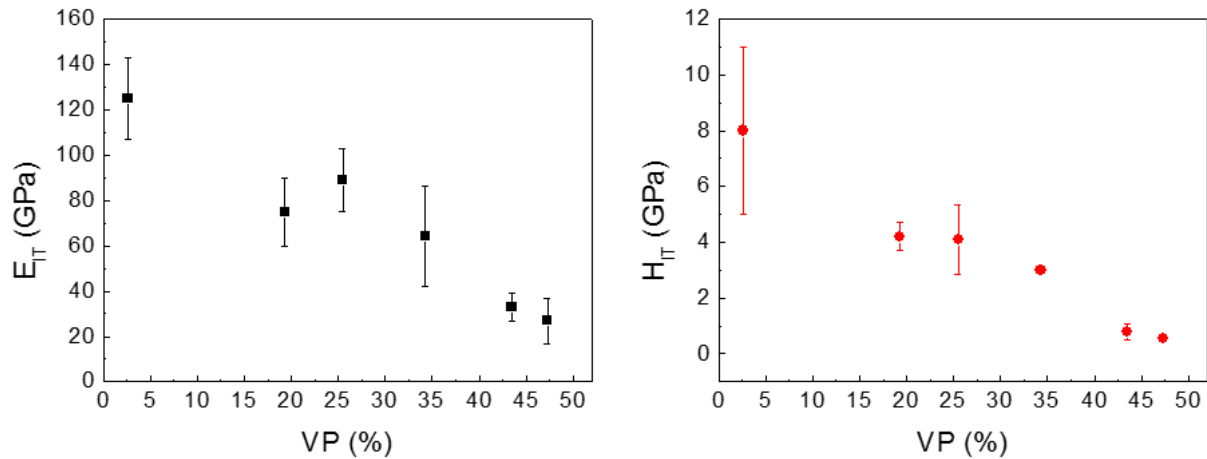
Según el modelo de Gibson-Ashby, la relación entre el módulo y la densidad relativa está dada por la ecuación:

$$(E/E_s) \sim (\rho/\rho_s)^n$$

donde  $E$  es el módulo elástico del film,  $E_s$  es el módulo elástico del material denso,  $\rho$  es la densidad del film,  $\rho_s$  es la densidad del material denso,  $n$  es el exponente de escala. Un valor de  $n=2$  corresponde a un sólido celular y un valor de  $n=3,9$  se asocia a geles con alta porosidad [32]. Los  $n$  obtenidos para cada intervalo fueron 1,16 para bajas densidades y 2,25 para altas densidades; este último valor corresponde a una estructura tipo wormlike y se encuentra en el dominio de los sólidos celulares [32]. El valor de  $n$  de 1,16 se puede asociar a una estructura tipo grid-like (formación de canales a partir de la contracción de la estructura  $Im\bar{3}m$ ) e indica que el módulo elástico de estas películas nanoestructuradas con arreglos ordenados de poros es menos sensible a la porosidad que los sólidos celulares. Este efecto fue reportado por Fan *et al.*, quienes calcularon los valores de  $n$  para films de  $SiO_2$  moldeados con Brij56 y con distintas estructuras de poros. En el caso de films con estructuras cúbicas, hexagonales y desordenadas obtuvieron valores de  $n=0,6$ ;  $n=1,0$  y  $n=1,9$  [6]. Si se consideran los patrones SAXS-2D de la

Figura 3.6 y las imágenes TEM de la Figura 3.7 se puede apreciar una transición de dominios de menor a mayor orden y esto podría justificar el valor calculado de  $n=1,16$  se encuentre comprendido entre una estructura cúbica ( $n=0,6$ ) y una desordenada ( $n=1,9$ ).

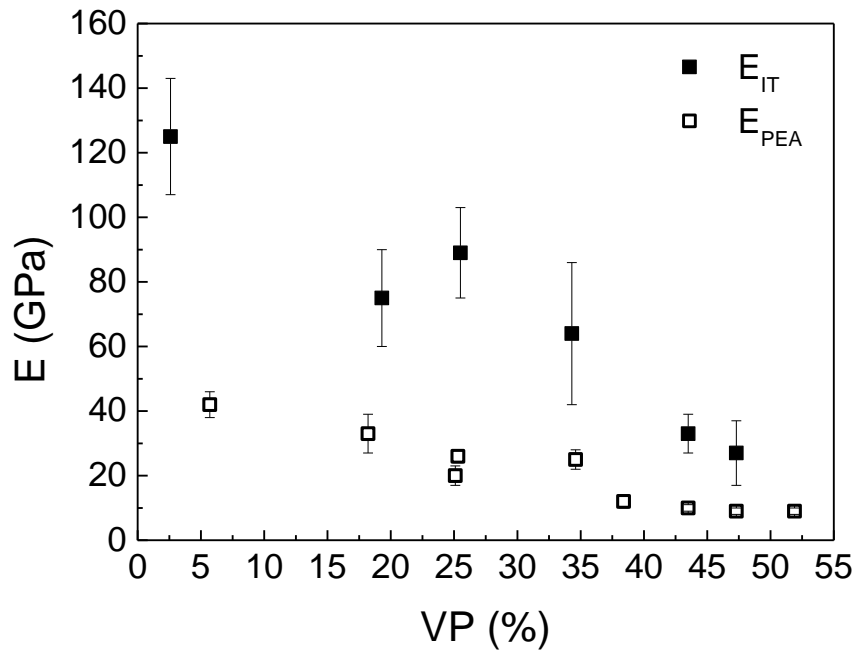
Se realizaron ensayos de NI para medir las propiedades mecánicas de las películas de TB en función del volumen poroso. Los resultados se muestran en la Figura 3.15.



**Figura 3.15:** Módulo elástico y dureza en función del volumen poroso para muestras de TB medidos por NI.

Los valores de  $E$  y  $H$  correspondientes al sistema TB disminuyen a medida que aumenta el volumen poroso y muestran dos pendientes diferenciadas. Los valores de  $E$  y  $H$  para porosidades entre 20 y 35% son comparables a los obtenidos por Rahman *et al.* [8] en ensayos sobre PDM de  $\text{TiO}_2$ . Por una parte, para porosidades menores al 35% la estructura del arreglo de poros corresponde al tipo desordenado o wormlike y hay una clara disminución de  $E$  y  $H$  con el volumen poroso. Por otra parte, para porosidades mayores a 35% la estructura pasa a ser cúbica tipo  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  y se aprecia una menor disminución de los valores de módulo. Esto puede atribuirse a efectos de percolación de poros como fue mencionado anteriormente y muestra una buena coincidencia con lo observado por PEA para el valor de  $E$  [14, 19, 20].

Para contrastar estas dos tendencias, en la Figura 3.16 se comparan los valores de módulo obtenidos por ambas técnicas.



**Figura 3.16:** Módulo elástico obtenido por NI y PEA para el sistema TB.

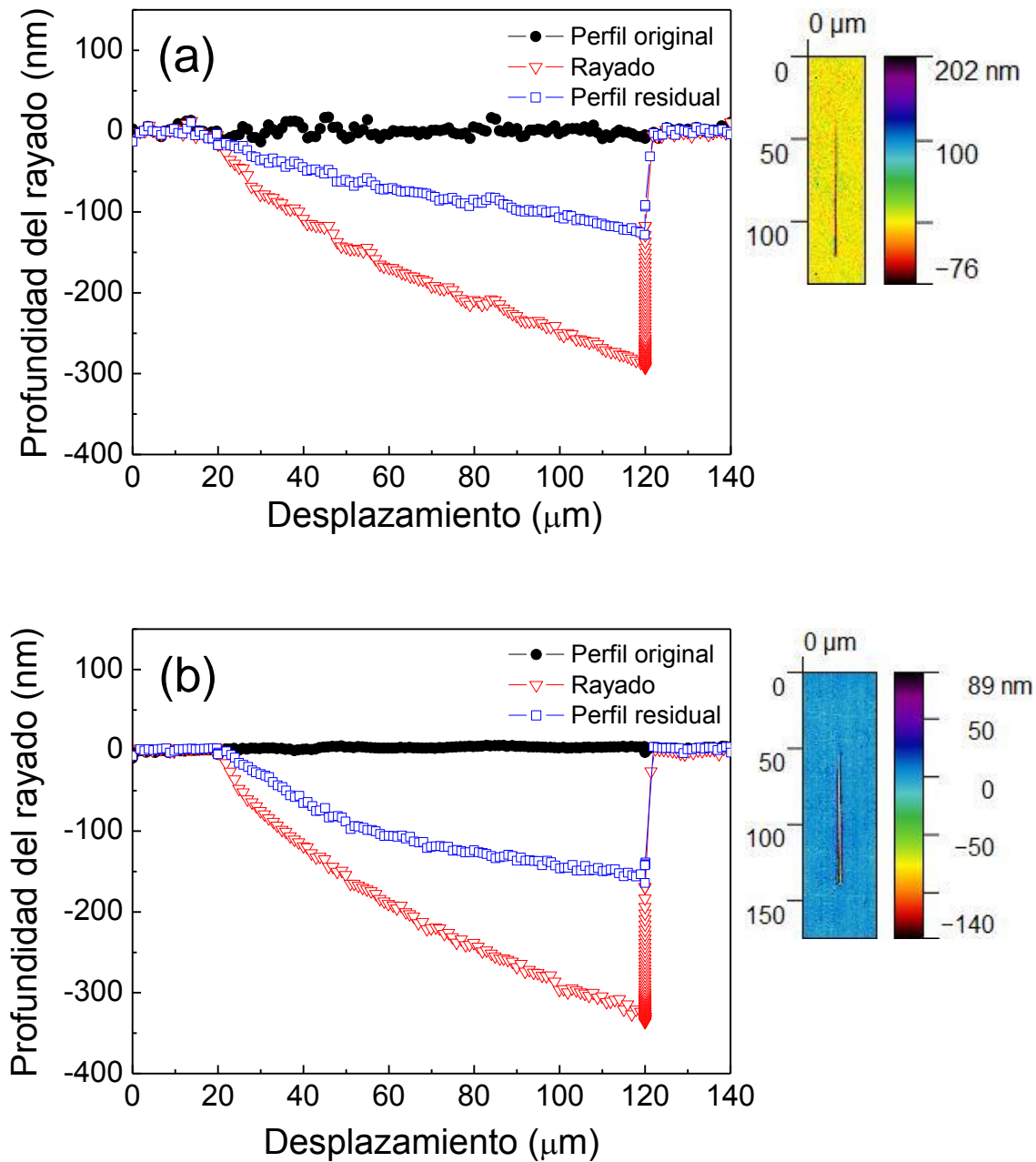
Se puede observar que los valores de módulo obtenidos por las dos técnicas muestran la misma tendencia (disminución al aumentar el VP), aunque difieren en los valores absolutos. En la literatura, se ha comentado el hecho de que, en general, las medidas de NI de films mesoporosos dan valores más altos que los obtenidos por PEA y lo atribuyen al efecto del sustrato [21]. La interacción con el sustrato es un factor importante: la medida de NI se realiza sobre un film soportado y la punta sensa las contribuciones del film y, en menor medida, del sustrato. En cambio, durante el experimento de PEA las fuerzas capilares que actúan sobre el film lo contraen en dirección perpendicular al sustrato y este efecto no se ve influenciado por las propiedades mecánicas del mismo.

A partir del conocimiento adquirido en el uso simultáneo de NI y PEA sobre los sistemas porosos estudiados, se pueden plantear las siguientes hipótesis adicionales para explicar las diferencias en los valores obtenidos por las dos técnicas:

- la densificación del material: cuando la punta del nanoindentador aplica una fuerza sobre el film poroso, éste se densifica parcialmente debido a la compactación de los poros. Esto puede sobreestimar el valor del módulo de la película porosa.
- la presencia de agua dentro del film:
- la dependencia de modelos para calcular el módulo: las medidas de PEA utilizan varias aproximaciones en la macroescala que pueden no ser necesariamente equivalentes en la nanoescala, sobre todo al analizar el efecto de las fuerzas capilares en la contracción del espesor del film. Además, la geometría del arreglo de poros también puede influir en

la contracción del film debido a la condensación de agua. Estos fenómenos no afectan las mediciones de NI en las condiciones del ensayo.

Una vez examinado el comportamiento mecánico por las dos técnicas de caracterización y para concluir con el sistema TB, se estudió el comportamiento tribológico del mismo con  $s$  variable. Este estudio se realizó mediante NI, aplicando esfuerzos laterales y rayando el material para determinar si hay delaminación o eventos de deformación en este sistema. Posteriormente al rayado, se caracterizó la topografía del área circundante a una raya representativa para analizar el comportamiento del material. La Figura 3.17 muestra a modo de ejemplo la profundidad del rayado en función de la distancia del mismo y la topografía de la región para dos sistemas: TNM (espesor~80 nm) y TB010 (espesor~110 nm).



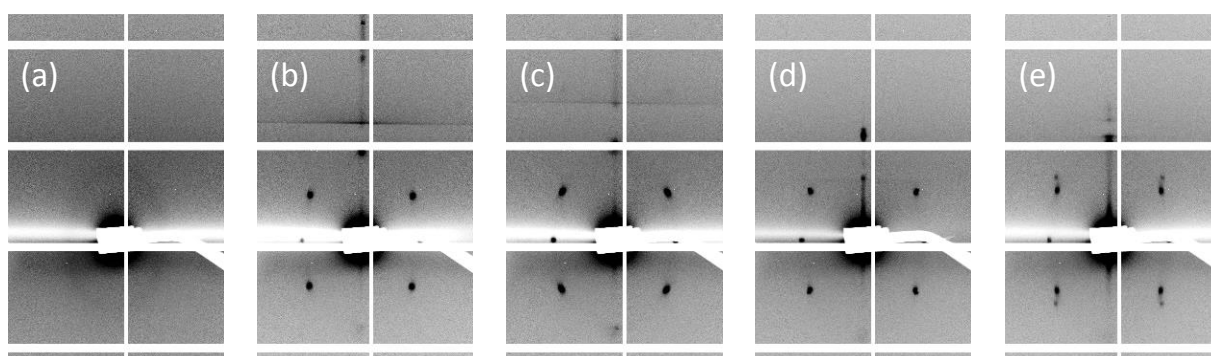
**Figura 3.17:** Profundidad del rayado en función del desplazamiento e imagen topográfica de la raya para muestras (a) TNM y (b) TB010.

Las muestras TNM y TB010 evidenciaron un comportamiento plástico frente a la carga aplicada durante el rayado y no se pudo determinar un valor de carga crítica. Esto significa que el material se deformó plásticamente sin fractura ni delaminación para el rango de cargas estudiado. En la muestra TB010 se alcanzaron mayores profundidades máximas durante el rayado, lo cual implica que el material presenta mayor plasticidad que la muestra densa. Esta diferencia también se fundamenta en los valores de dureza de cada muestra,  $H \approx 8$  para el caso de TNM y  $H \approx 4$  para TB010. Además, de la comparación de los perfiles se aprecia que hay

mayor apilamiento lateral en la muestra TB010, lo cual también implica una mayor deformación plástica que en el caso de la muestra densa.

### 3.4.1.2 Sistema SB

Con el mismo criterio que en el sistema TB, se prepararon muestras del sistema SB variando la relación molar  $s$  entre 0 y 0,05. Las películas presentaron estructuras de poros tipo  $Im\bar{3}m$  y diámetros de poros de entre 2 y 6 nm. Las muestras fueron calcinadas durante 2 horas a una temperatura de 350°C. Los patrones de SAXS-2D se muestran en la Figura 3.18.



**Figura 3.18:** Patrones de SAXS-2D de las muestras de SB con  $s$  (a) 0,005, (b) 0,0015, (c) 0,025, (d) 0,035 y (e) 0,05.

Con excepción de la muestra 3.19 (a), en los patrones de SAXS-2D se puede observar claramente la presencia de un arreglo correspondiente a una estructura del tipo  $Im\bar{3}m$ . En la Tabla 3.4 se detallan las distancias interplanares para las direcciones  $[\bar{1}10]$ , perpendicular al sustrato.

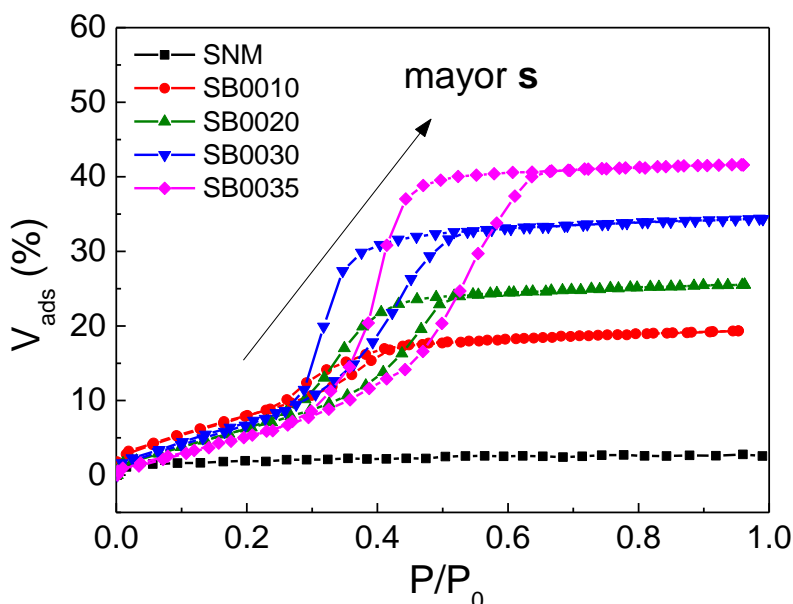
Muestra	Relación molar $s$	Distancia interplanar $[\bar{1}10]/nm$
SB0005	0,005	N/C
SB0015	0,015	$6,0 \pm 0,6$
SB0025	0,025	$6,0 \pm 0,6$
SB0035	0,035	$5,7 \pm 0,6$
SB0050	0,05	$5.9 \pm 0,6$

**Tabla 3.4:** Distancias interplanares para muestras de sistema SB con distintas relaciones molares  $s$ . N/C: no se pudo calcular.

Las distancias interplanares presentadas en la Tabla 3.4, salvo para la muestra SB0005, se corresponden con los valores conocidos para este sistema de  $(6 \pm 1)$  nm [16]. La imposibilidad de calcular la distancia de la muestra SB0005 radica en que el patrón de SAXS-2D no está bien definido como en los otros casos. Esto puede deberse a la escasez de dominios porosos por la

poca cantidad de surfactante, lo cual implica ausencia de orden en la estructura porosa(Figura 3.18.a.).

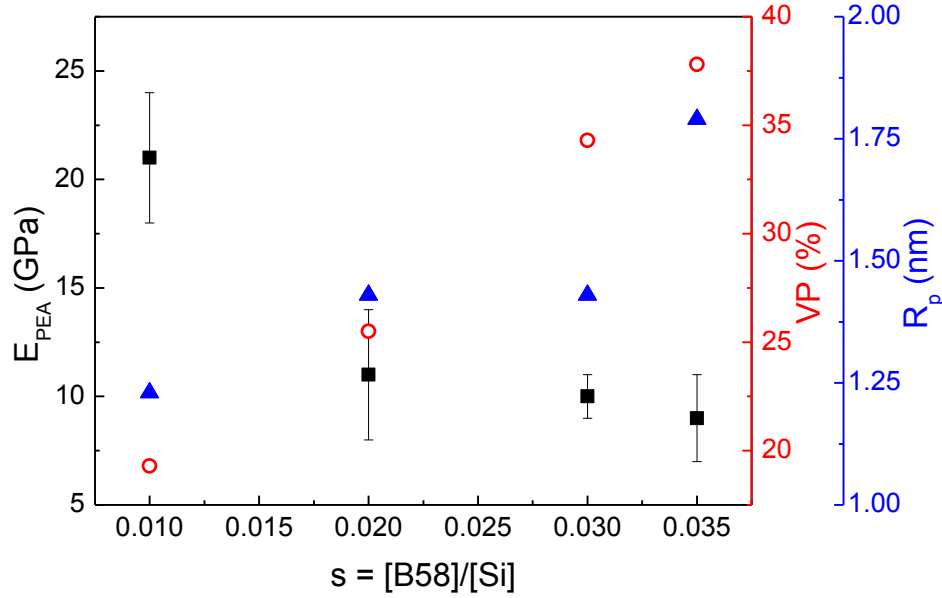
Al mismo tiempo, mediante la técnica de PEA se pudieron evaluar las propiedades de sorción con el aumento de  $s$  como así también calcular el módulo elástico [21]. Estos resultados se presentan en la Figura 3.19.



**Figura 3.19:** Isothermas de adsorción-desorción de agua para muestras del sistema SB con  $s$  variable.

La isoterma de adsorción-desorción de agua de la película densa (SNM), preparada a partir de un sol sin surfactante, presenta una mesoporosidad muy baja (3%) y sin ciclo de histéresis. A medida que aumenta el valor de  $s$ , comienza a evidenciarse el aumento de la porosidad y las isothermas se pueden clasificar como tipo IV con ciclo de histéresis H2 [17].

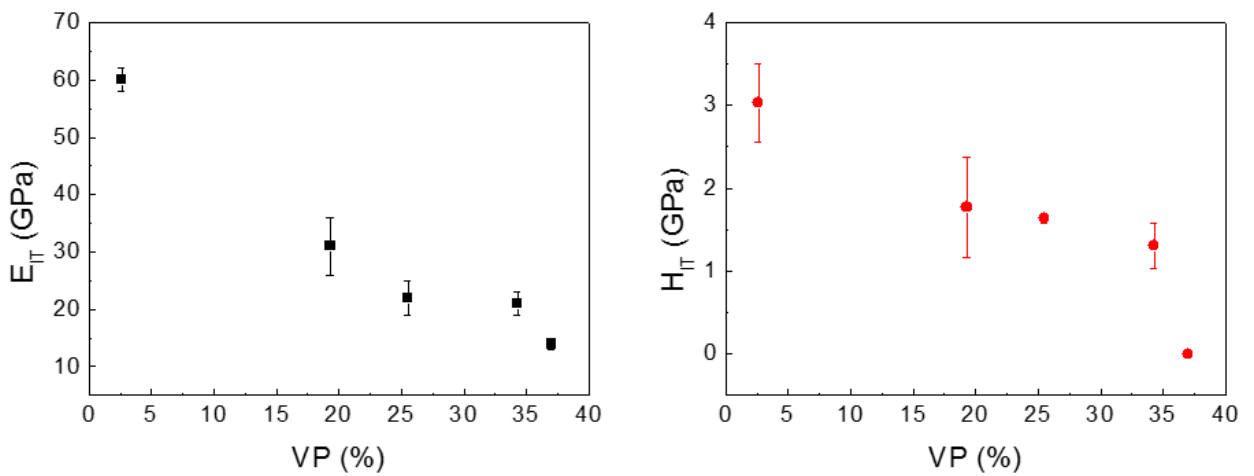
A partir de las isothermas obtenidas y aplicando los modelos correspondientes se pueden obtener el volumen poroso, la distribución de tamaño de poro y el módulo elástico de las películas [21]. En la Figura 3.20 se grafican los valores obtenidos en función de  $s$ .



**Figura 3.20:** Volumen poroso (○), radio de poro (▲) y módulo (■) en función de  $s$ .

Las tendencias del gráfico anterior y muestran los cambios que se producen en las películas porosas con la variación de  $s$ . Por un lado, el volumen poroso se incrementa de 20% hasta 37% a medida que aumenta la cantidad de surfactante. Por otro, el radio de poro aumenta levemente desde 1,25 a 1,75 nm. En último lugar, el módulo disminuye con el incremento de  $s$  debido al incremento de la porosidad, de manera similar a lo observado en el sistema TB.

Las propiedades mecánicas de las películas de SB también fueron medidas por NI para establecer una correlación con el volumen poroso. Los resultados se muestran en la Figura 3.21.

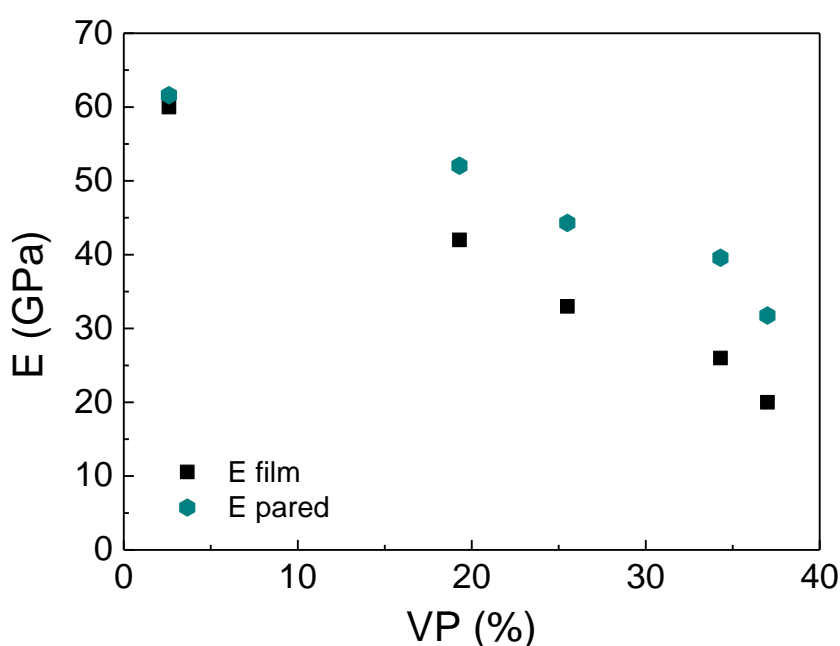


**Figura 3.21:** Módulo y dureza en función de la porosidad de películas de SB medidas por NI.



Los valores de  $E$  para porosidades mayores a 25% están en el intervalo entre 10 y 20 GPa de manera coincidente con los resultados obtenidos en trabajos reportados en la literatura [6]. Se observa un cambio en la pendiente de la dispersión de puntos entre 25% y 35% para el módulo elástico y cuando la porosidad supera el 35% en el caso de la dureza. Como se pudo observar para el caso del TB, también para este sistema parece existir un límite de percolación [14, 18-20], aunque son necesarios más experimentos para verificar este fenómeno.

Con los valores de volumen poroso y módulo elástico de las películas se calculó el módulo de la pared para cada valor de porosidad aplicando el modelo de Voigt [11]. En la Figura 3.22 se grafican el módulo elástico del film y de la pared en función de la porosidad.

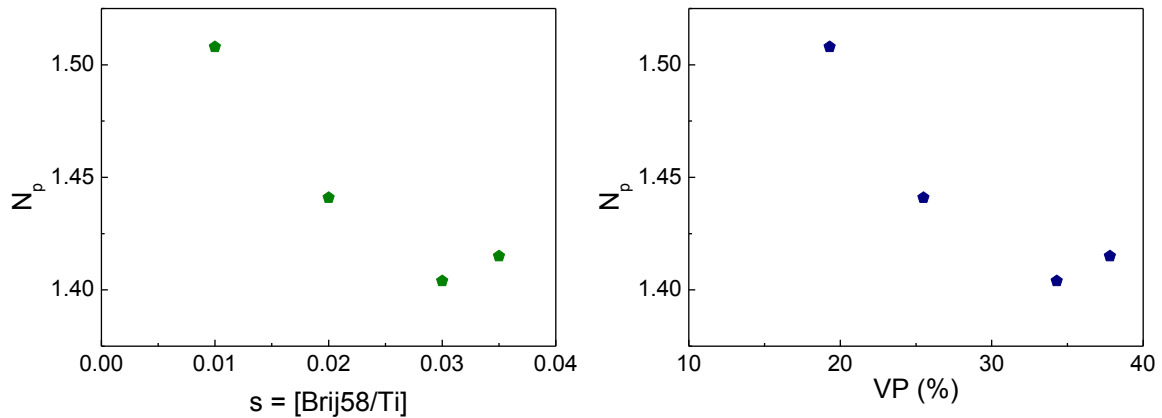


**Figura 3.22:** Módulo elástico del film y de la pared en función del volumen poroso para el sistema SB.

Se puede apreciar que tanto el módulo del film como el de la pared disminuyen con el aumento del volumen poroso. Salvo en la película densa, la diferencia entre ambos módulos ( $\approx 10$  GPa) se mantiene casi constante para todas las porosidades. Esto indica la presencia de microporosidad relacionada con el tipo de surfactante utilizado. En el sistema TB (mismo surfactante: Brij58) se ha visto la misma tendencia vinculada con la naturaleza del surfactante que es un copolímero en bloque compuesto por segmentos que generan microporosidad en las paredes del óxido [25-29].

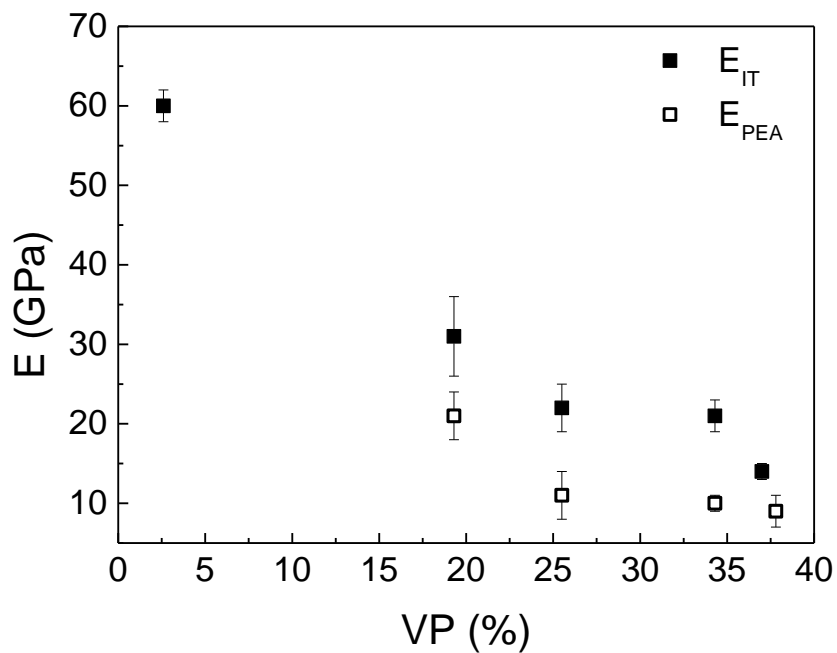
En la Figura 3.23 se presenta el  $N_p$  para muestras con diferente  $s$  y también se muestra el gráfico que relaciona  $N_p$  con el volumen poroso accesible medido. El  $N_p$  muestra una tendencia

a disminuir con el aumento de  $s$  y esto indicaría que la microporosidad de la pared aumenta con el agregado de surfactante. La misma tendencia se observa al relacionar  $N_p$  con VP.



**Figura 3.23:** Índice de refracción de la pared ( $N_p$ ) en función (a) de  $s$  y (b) del volumen poroso para las muestras del sistema SB.

Finalmente, se comparan los valores de módulo obtenidos por PEA y NI para el sistema SB (Figura 3.24).



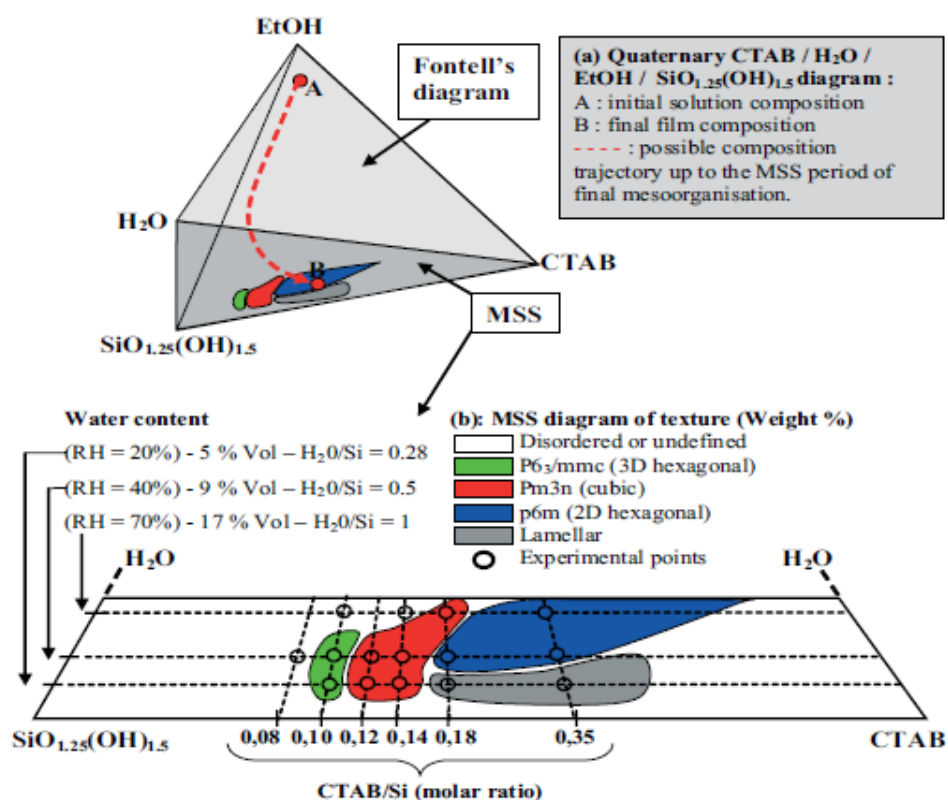
**Figura 3.24:** Módulo elástico del film medido por NI y por PEA en función del volumen poroso para SB.

Los valores de módulo exhiben tendencias similares para las dos técnicas. Las diferencias en los valores absolutos de módulo medidos por ambas técnicas se deben a distintos factores como la influencia del sustrato y la compactación del material, principalmente relacionados a la NI, como ya se explicó previamente para el caso de TB. Aquí se observa más claramente el

límite de percolación en VP~25%, valor que coincide con las observaciones reportadas por Vanstreels para organosilicatos [19].

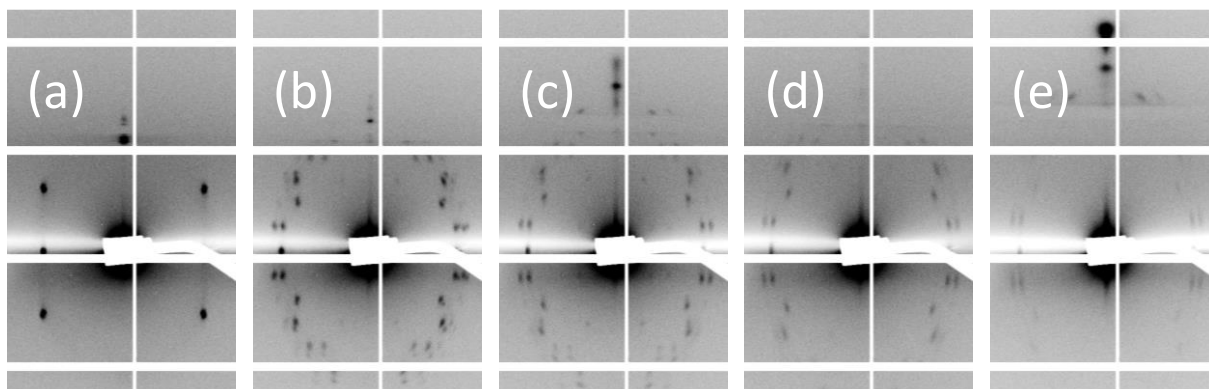
### 3.4.1.3 Sistema SC

El caso del sistema  $\text{SiO}_2$ -CTAB tiene más sutilezas a tener en cuenta. En primer lugar, se debe considerar que el surfactante CTAB se ordena en distintas estructuras según el diagrama de fases publicado por Grosso y colaboradores [33] que se detalla a continuación en la Figura 3.25.



**Figura 3.25:** Diagrama de fases del sistema CTAB /  $\text{SiO}_{1.25}(\text{OH})_{1.5}$  / EtOH /  $\text{H}_2\text{O}$  (en%). También se informa la cantidad de agua en % en volumen, las relaciones molares y la cantidad de CTAB (relación molar). Extraído de la ref [33].

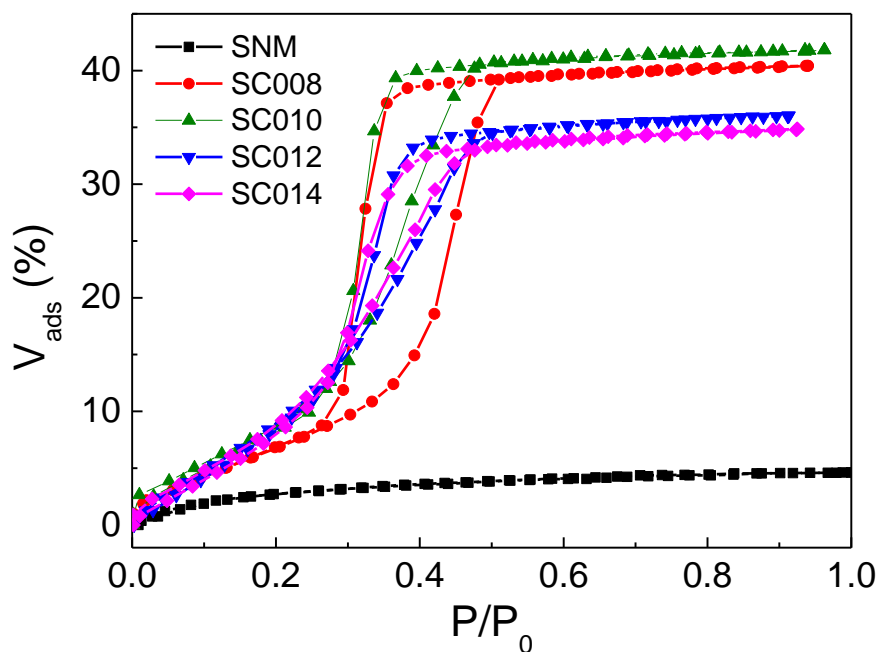
Se sintetizaron sobre silicio distintas muestras partiendo de un sol sin surfactante e incrementando luego la relación molar  $s$  a 0,08, y posteriormente con incrementos de 0,02 hasta valores de  $s$  de 0,18. En ese rango de composiciones, según el diagrama de fases, se deberían obtener estructuras hexagonal 3D ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ), cúbica ( $\text{Pm}3\text{n}$ ) y hexagonal 2D ( $\text{p6m}$ ). Las muestras fueron calcinadas durante 2 horas a  $350^\circ\text{C}$ . Los patrones de SAXS-2D se muestran en la Figura 3.26.



**Figura 3.26:** Patrones de SAXS-2D para las muestras del sistema SC con valores de  $s$  de (a) 0,08, (b) 0,10, (c) 0,12, (d) 0,16 y (e) 0,18.

Se pueden apreciar los patrones correspondientes a las distintas estructuras obtenidas. La imagen 3.26 (a) corresponde a una estructura hexagonal 3D para  $s=0,08$ . Las diferencias de fases obtenidas respecto a las esperadas siguiendo el diagrama de la Figura 3.25 pueden deberse al envejecimiento del sol, la volatilidad del etanol o la precisión requerida para obtener los soles. En el caso de las  $s$  igual a 0,10 y 0,12 (Figura 3.25 (b) y (c)), se aprecia la presencia de la estructura cúbica  $Pm3n$ . Finalmente, las películas con  $s$  mayor a 0,12 presentan patrones que se pueden atribuir a la estructura cúbica  $Pm3n$ .

Se estudiaron las propiedades texturales y de sorción en función del aumento de  $s$  entre 0 y 0,14 con PEA, estos resultados se describen en la Figura 3.27.<sup>1</sup>

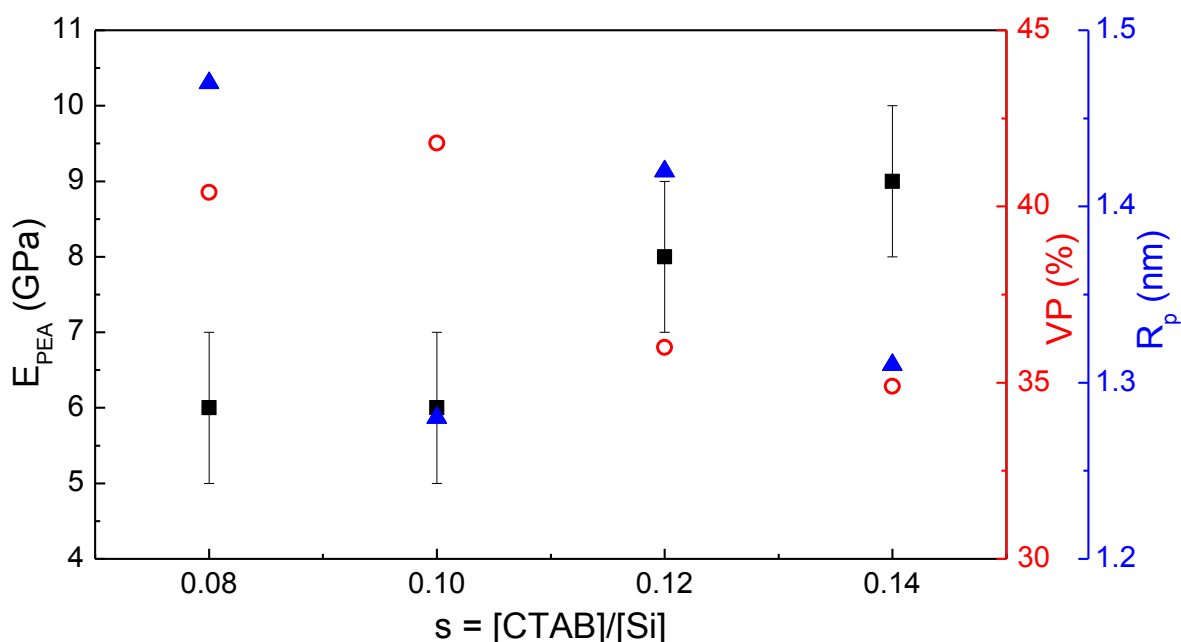


**Figura 3.27:** Isothermas de adsorción-desorción de agua para las muestras SC sobre sustratos de silicio con  $s$  entre 0 y 0,14.

<sup>1</sup> Las muestras con  $s=0,16$  y  $s=0,18$  no pudieron medirse por problemas técnicos con el elipsómetro.

La isoterma de adsorción-desorción de agua de la película densa (SNM) se clasifica como tipo I, presenta una porosidad baja de 5% y sin ciclo de histéresis. Esto es típico de un material microporoso [17]. La isoterma de la muestra SC008 corresponde a una isoterma tipo IV con ciclo de histéresis H1 relacionada con una estructura de poros tipo 3D-hex que presenta sus ramas de adsorción y desorción más paralelas entre sí, lo cual indica la presencia de poros de tamaño uniforme. A medida que aumenta el valor de  $s$  comienza a evidenciarse el aumento de la porosidad y las isotermas se pueden catalogar como tipo IV con ciclo de histéresis H2, [17, 34].

De la misma manera que en los sistemas anteriores, se calcularon y graficaron la porosidad, el radio de poro y el módulo elástico en función de  $s$ . Estos resultados se exhiben en la Figura 3.28.



**Figura 3.28:** Módulo elástico, volumen poroso y radio de poro en función de  $s$  para muestras de SC sobre silicio.

En este caso, se obtuvo que el volumen poroso (accesible al agua) se reduce en un 12% a medida que aumenta la cantidad de surfactante. El radio de poro se mantiene entre 1,2 y 1,5 nm. Finalmente, el módulo calculado a partir de las mediciones de PEA aumenta de  $(6 \pm 1)$  GPa a  $(9 \pm 1)$  GPa con el incremento de  $s$  debido a la leve disminución del volumen poroso.

El  $E$  medido mediante PEA, que surge del estudio del cambio de espesor durante la condensación capilar, aumenta desde  $s=0,08$  hasta  $s=0,14$  posiblemente por la menor porosidad que presentan estos últimos films. Sin embargo, debe además considerarse la forma en que se produce la contracción de los films. El valor de  $E$  para la muestra con  $s = 0,10$  exhibe

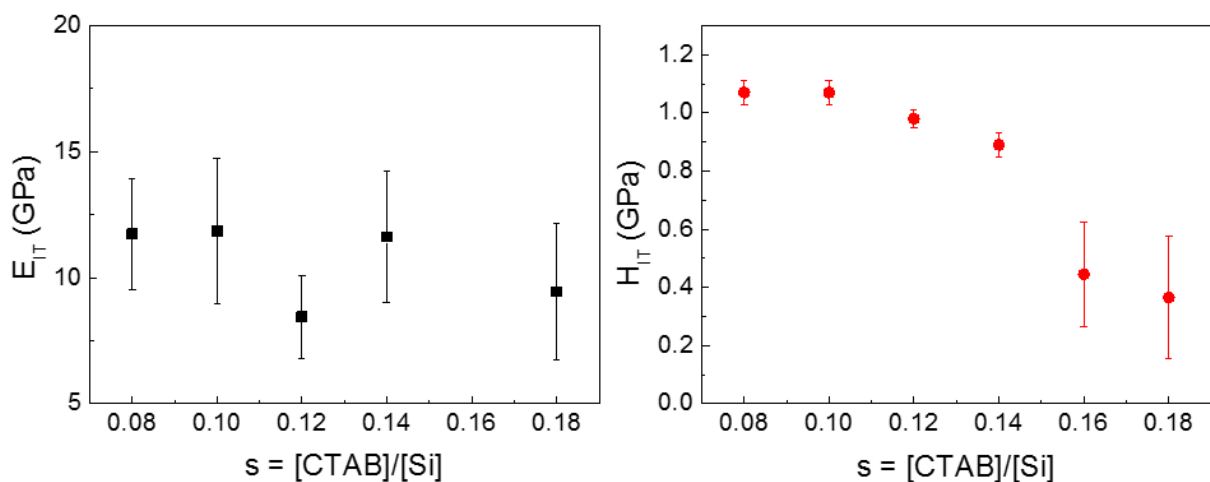
un buen acuerdo con lo reportado en trabajos previos [21]. Para corroborar los resultados de VP medidos con PEA y además agregar los valores de VP para altos  $s$  (que no pudieron medirse con PEA por problemas técnicos con el elipsómetro), se midió el VP en muestras con  $s$  entre 0,08 y 0,18 con XRR, técnica complementaria que mide el VP a partir del cambio de la densidad electrónica por el ingreso de agua en los poros (como se explicó en el Capítulo 2). En la Tabla 3.5 se muestran los valores de volumen poroso en función de  $s$  medidos con ambas técnicas.

$s$	Estructura	$VP_{PEA}$	$VP_{XRR}$
0,08	3D-hex	$40 \pm 4$	$37 \pm 4$
0,10	Pm3n	$42 \pm 4$	$30 \pm 3$
0,12	Pm3n	$36 \pm 4$	$37 \pm 4$
0,14	Pm3n	$35 \pm 4$	$35 \pm 4$
0,16	Pm3n	N / A	$44 \pm 4$
0,18	Pm3n	N / A	$47 \pm 5$

**Tabla 3.5:** Volumen poroso calculado a partir de experimentos de PEA y XRR, y estructura del arreglo de poros en función de  $s$ .

Se puede observar que el VP es aproximadamente constante para valores de  $s$  entre 0,08 y 0,14. Luego, para  $s$  mayores que 0,14, la porosidad aumenta hasta superar el 45%. Los VP obtenidos con esta técnica fueron utilizados para evaluar los valores de  $E$  y  $H$  medidos con NI.

Se estudiaron las muestras con  $s$  variable por NI; los resultados obtenidos se detallan en la Figura 3.29.

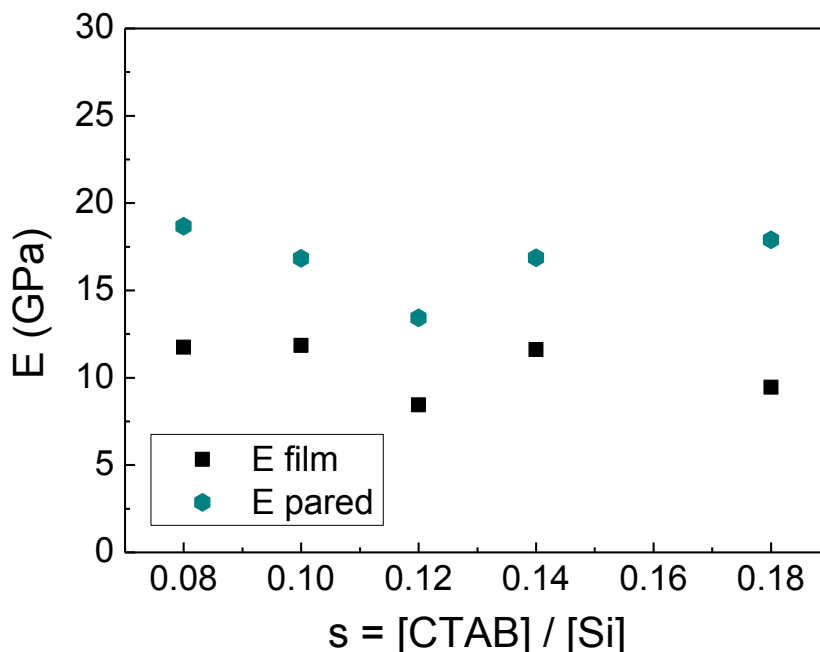


**Figura 3.29:** Módulo de indentación y dureza en función de  $s$  de películas de SC sobre silicio obtenidas por NI.

Las muestras sintetizadas no presentan una gran variación en el módulo con el aumento de  $s$ . Este fenómeno puede deberse a que no se midieron variaciones significativas en la porosidad en estas muestras, la cual oscila alrededor del 40% en todos los casos. En cuanto a la dureza,

se observa una disminución de la misma que aumenta para  $s$  mayores a 0,14. Esto podría justificarse considerando una mayor cantidad de residuos del surfactante retenidos en poros que hayan quedado ocluidos.

En la Figura 3.30 se detallan los módulos elásticos de la película y de la pared en función de  $s$  para las muestras sobre sustratos de silicio.

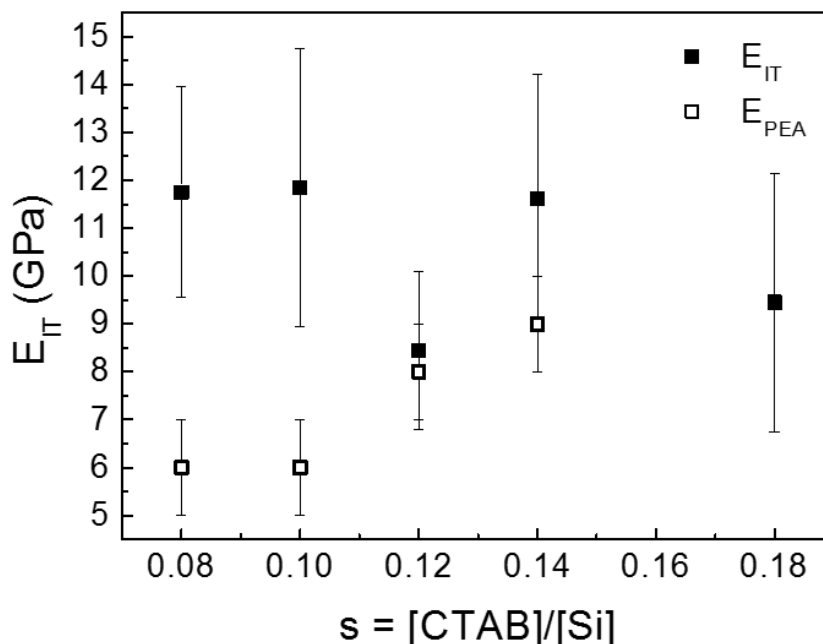


**Figura 3.30:** Módulo del film y de la pared en función de  $s$  para el sistema SC sobre silicio.

El módulo de la pared no presenta grandes variaciones para valores de  $s$  entre 0,08 y 0,18 y su valor se encuentra entre 15 y 20 GPa. Si se tiene en cuenta que para el sistema SB el módulo de la pared disminuyó de  $\approx 50$  GPa a  $\approx 30$  GPa con el agregado de surfactante, se puede decir que en el caso de SC el valor del módulo de la pared no es tan sensible al incremento de  $s$ . Esta diferencia está relacionada a la naturaleza del agente moldeante. Por un lado, el Brij58 es un surfactante polimérico y sus cadenas generan microporosidad en la película. A medida que aumenta  $s$  hay una mayor interpenetración entre las cadenas del copolímero en bloque y aumenta la microporosidad. Por otra parte, el CTAB es un surfactante iónico, es mucho menor la interacción entre el surfactante y la pared del óxido, y no se genera una microporosidad tan notable como en el caso de los óxidos moldeados con Brij (agregar las citas correspondientes). El sistema SC presenta poros pequeños con paredes muy finas ( $\sim 2$  nm); esta combinación parece no tener un impacto en el  $E$  a medida que varía  $s$ .

Para completar el análisis del sistema SC, en la Figura 3.31 se comparan los valores de módulo obtenidos por PEA y NI. Los valores de módulo para  $s$  de 0,08 y 0,10 muestran la misma

tendencia por ambas técnicas, aunque en valor absoluto los medidos por NI son el doble que los obtenidos por PEA. Para  $s$  mayores a 0,10 se aprecia un aumento en el módulo medido por PEA, mientras que los medidos por NI permanecen constantes.



**Figura 3.31:** Módulo del film medido por NI y PEA en función de  $s$  para el sistema SC.

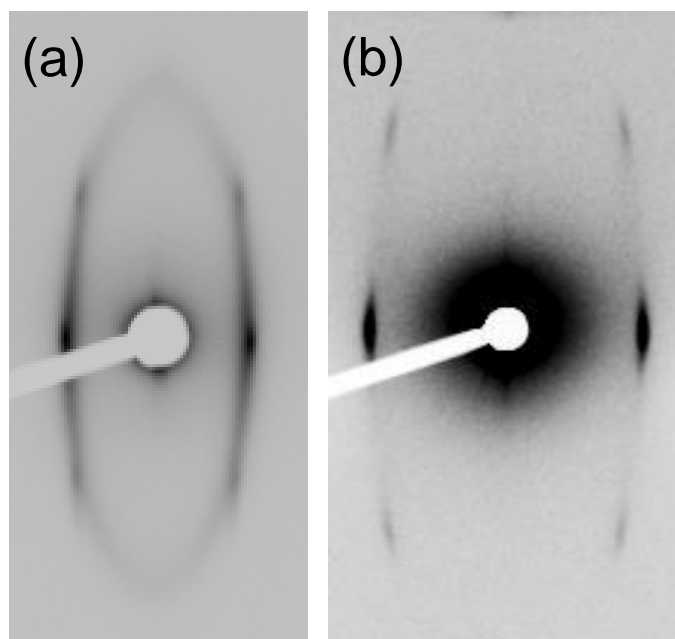
Los cambios estructurales que se producen en este sistema producto de las distintas fases que se pueden obtener con el surfactante CTAB podrían explicar las diferencias en los valores de módulo medidos por PEA, dado que esta técnica es más sensible a los cambios de estructura en el arreglo de poros.

### 3.4.2 Efecto del tamaño de poro

El tamaño de poro es otra de las variables a considerar a la hora de analizar el comportamiento mecánico de PDM soportadas. Para desacoplar otros efectos, se debió seleccionar sistemas con el mismo arreglo de poros, porosidad similar y distinto diámetro de poro. No resulta sencillo reunir todos estos requerimientos. Sin embargo, los sistemas TB y TF cumplen con las condiciones mencionadas ya que presentan un arreglo de poros con estructura  $Im\bar{3}m$  y diámetros de poro de 4 y 8 nm, respectivamente.

Se sintetizaron films correspondientes a los sistemas TF y TB con espesores entre 250 y 300 nm, porosidades entre 30 y 40% y similar porcentaje de cristalinidad. Las muestras fueron calcinadas a 350°C y caracterizadas mediante SAXS-2D, PEA y NI. En la Figura 3.32 se exhiben los patrones de SAXS-2D para los sistemas TF y TB.

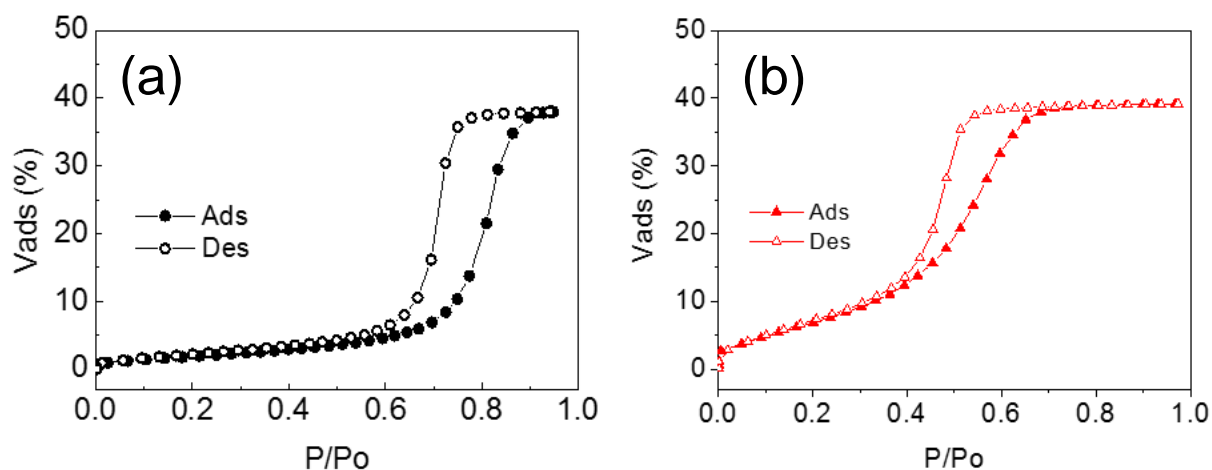




**Figura 3.32:** Patrones de SAXS-2D correspondientes a los sistemas (a) TF y (b) TB.

Los patrones de la Figura 3.32 corresponden un arreglo de puntos de una estructura mesoporosa ordenada de tipo  $Im\bar{3}m$ . A partir de los patrones se calcularon las distancias interplanares en la dirección perpendicular al sustrato que se informa en la Tabla.3.6.

Se realizaron experimentos de adsorción-desorción de agua en los films obtenidos. Los mismos se muestran en la Figura 3.33.



**Figura 3.33:** Isothermas de adsorción-desorción de agua para los sistemas (a) TF y (b) TB.

Ambas isothermas son de tipo IV, típicas de materiales mesoporosos. Para TF se aprecia un ciclo de histéresis tipo H1, indicando la presencia de poros de geometría cilíndrica como “canales” y un diámetro de poro bien marcado [35, 36]. En cambio, para TB el ciclo es del tipo

H2, lo cual implica la presencia de poros tipo “cuello de botella” con una distribución ancha del diámetro de poro o también puede ocurrir la percolación debido a los efectos de interconexión en la red de poros. En el caso de TF, la porosidad medida fue de  $(38\pm1)\%$ , mientras que para TB fue de  $(39\pm1)\%$ . El preciso control del volumen poroso brinda la posibilidad de desacoplar la influencia de esta variable del análisis del comportamiento mecánico.

Finalmente, se realizaron ensayos de NI para medir las propiedades mecánicas de las PDM de TB y TF. Los resultados se detallan Tabla 3.6 junto con las características estructurales para estos sistemas.

Sistema	VP (%)	$D_p$ (nm)	$E_p$ (nm)	Arreglo de poros	$E_{\pi}$ (GPa)	$H_{\pi}$ (GPa)
TB	39	4	3	$Im\bar{3}m$	$45\pm5$	$1,5\pm0,5$
TF	38	8	6	$Im\bar{3}m$	$42\pm8$	$1,8\pm0,4$

**Tabla 3.6:** Resumen de la características estructurales y propiedades para los sistemas TB y TF.

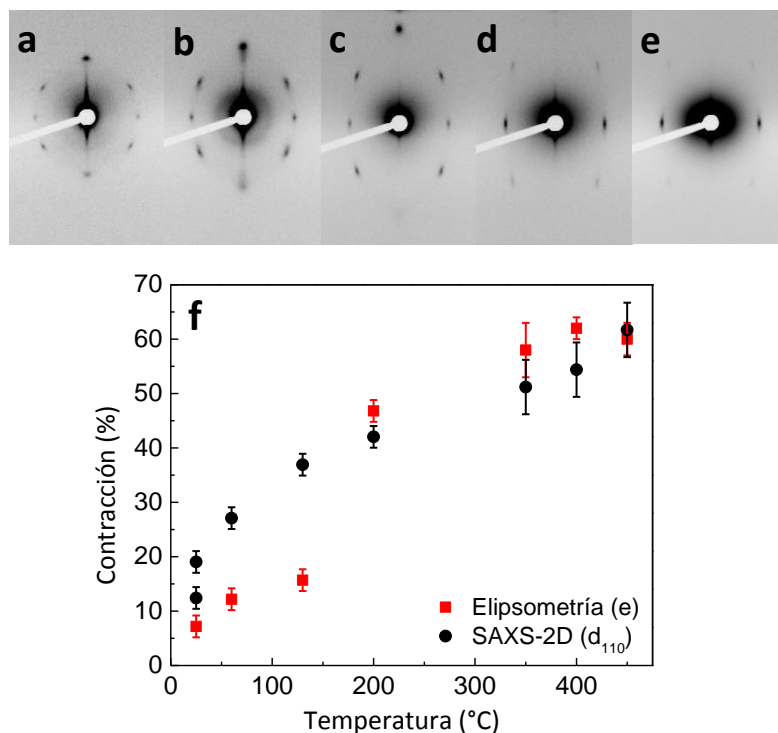
De acuerdo a los valores de la Tabla 3.6, se observa la buena coincidencia en el volumen poroso en los dos sistemas. Esto indica que la variable VP no afecta el comportamiento mecánico de los films. Al mismo tiempo, la estructura del arreglo de poros obtenida a partir de SAXS-2D corresponde a una cúbica  $Im\bar{3}m$ . Por otra parte, los valores de diámetro de poro y espesor de pared de TF son el doble que los de TB. En cuanto a los valores de módulo y dureza medidos por NI, los mismos son cmoparables y no presentan grandes variaciones.

A modo de conclusión y sobre la base de los resultados obtenidos, se puede afirmar que modificaciones en el diámetro de poro no producen cambios significativos en las propiedades mecánicas de PDM soportadas. Estas tendencias muestran un muy buen acuerdo con las reportadas por Guillemot *et al.* para PDM de  $SiO_2$  [14, 20].

### 3.5 Efecto del tratamiento térmico y del sustrato

Para evaluar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de PDM se seleccionó el sistema mesoporoso TB, que presenta cristalización de la fase anatasa en el rango de temperaturas estudiadas. El primer paso fue seguir la estructura mesoporosa en función de la temperatura. A partir de las mediciones de SAXS-2D, se obtuvieron el tipo de arreglo de poros y su orientación, las distancias interplanares, y la contracción de la estructura [1]. Varios trabajos previos han estudiado esta evolución para las PDM, pero generalmente solo una parte del proceso era analizado: los primeros minutos luego del depósito [37] o la cristalización [9, 38]. En la Figura 3.34.a-e se presentan los patrones de

SAXS-2D de los films de TB recién preparadas y tratadas a diferentes temperaturas. Los tratamientos térmicos aplicados fueron 30 minutos a 60°C y 30 minutos a 130°C para todos los casos. Luego, se realizaron calcinaciones de 2 horas a 200, 250, 300, 325, 350 y 375°C. Después de una calcinación a 350°C, un grupo de muestras fueron tratadas a 375, 400 y 450°C durante 15 minutos para inducir la cristalización de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (muestras llamadas F).

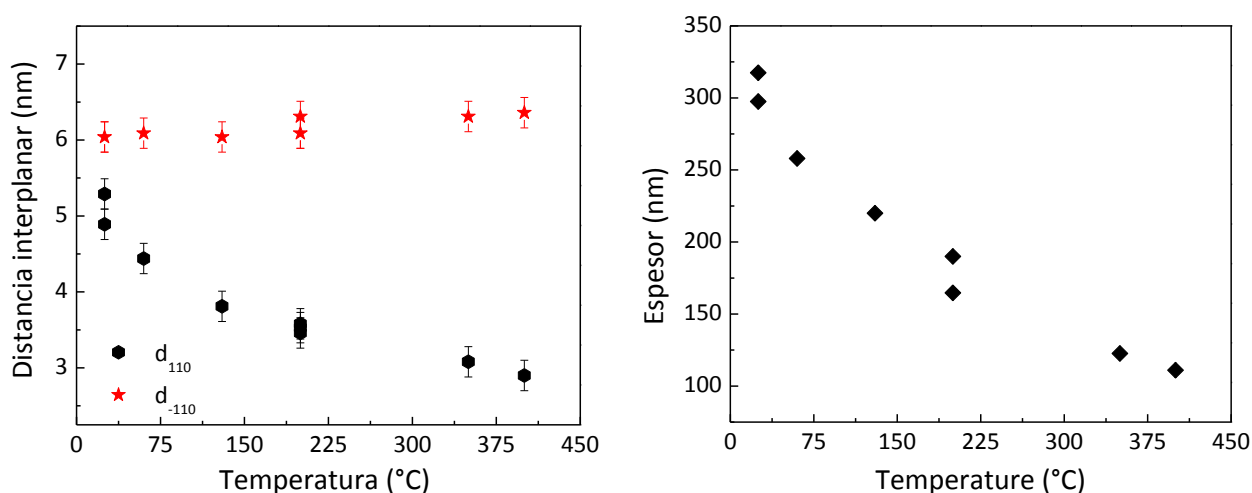


**Figura 3.34:** Patrones SAXS-2D de muestras de TB sobre sustratos de vidrio en función de las condiciones de procesamiento: (a) recién preparadas, (b) 130°C, (c) 200°C, (d) 350°C y (e) 400°C. (f) Contracción estructural en función del tratamiento térmico, obtenida por PEA y SAXS-2D. e=espesor;  $d_{110}$ = distancia interplanar [110].

En los patrones de SAXS-2D de la Figura 3.34 se puede ver que la estructura porosa presenta la fase cúbica centrada en el cuerpo  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ , cuyos planos (110) están paralelos al sustrato, para todas las temperaturas estudiadas. El procedimiento de tratamiento térmico elegido previene que colapsen las paredes delgadas de la estructura mesoporosa, lo cual es una mejora respecto a resultados previos reportados en bibliografía [37]. De todas maneras, es importante notar que después del tratamiento a 350°C el punto de difracción correspondiente a los planos (110) es más difícil de ver, indicando que el orden de los poros se pierde parcialmente en la dirección paralela al sustrato, un comportamiento que ya fue observado previamente en el sistema TF [9].

La estructura de poros se contrae en la dirección perpendicular al sustrato cuando se incrementa la temperatura de tratamiento [1, 37]. Este comportamiento también es similar al reportado para films de TF [9] el cual produce poros de aproximadamente el doble que los

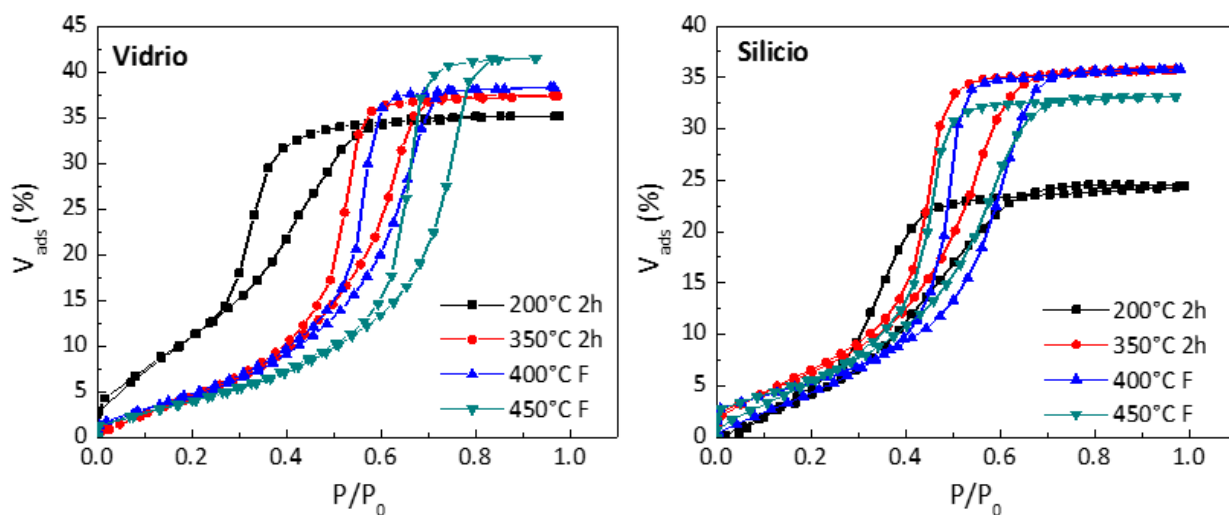
obtenidos para TB, que están entre 2-6 nm, dependiendo del tratamiento térmico (ver Tabla 3.7). El nivel de contracción uniaxial de la estructura mesoporosa puede calcularse al comparar la distancia  $d_{110}$  (que decrece en función de la temperatura ya que corresponde a planos paralelos al sustrato de poros) y la distancia  $d_{\bar{1}\bar{1}0}$  (que permanece invariable) (ver Figura 3.35.a). Análogamente, el porcentaje de contracción puede ser calculado al comparar el espesor de la película a cada temperatura con el correspondiente a la película fresca, determinados por elipsometría (Figura 3.34.f). Los resultados de estos cálculos se presentan en la Figura 3.34.f. Es interesante notar que la película contrae macroscópicamente (como se determinó por las mediciones elipsométricas) y microscópicamente (resultados de SAXS-2D) de la misma manera. Esto significa que toda la variación del espesor puede relacionarse con la deformación de la estructura de poros  $Im\bar{3}m$  en la dirección paralela al sustrato a escala mesoscópica. Resultados similares se obtuvieron para PDM depositadas sobre Si, lo que indica que el sustrato no influye en la contracción uniaxial en estos sistemas.



**Figura 3.35:** (a) Distancia interplanar de poros  $d_{110}$  y  $d_{\bar{1}\bar{1}0}$  y (b) espesor de la película en función de la temperatura de tratamiento térmico para las muestras preparadas sobre sustratos de vidrio.

### 3.5.1 Evolución de la porosidad y del tamaño de poro

La temperatura tiene influencia en la porosidad y en el tamaño de poro de los materiales mesoporosos [9, 39]. Para estudiar el efecto sobre muestras de TB, se realizaron mediciones de PEA. Las isoterma de adsorción-desorción de agua obtenidas se presentan en la Figura 3.36 para muestras preparadas sobre silicio y vidrio.



**Figura 3.36:** Isotermas de adsorción-desorción de agua obtenidas por PEA en películas del sistema TB depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio, tratadas a distintas temperaturas.

El volumen poroso (ver Tabla 3.7) es similar para casi todas las muestras tratadas térmicamente a temperaturas mayores que 250°C:  $(38 \pm 3)\%$  para muestras depositadas sobre vidrio y  $(33 \pm 3)\%$  para muestras preparadas sobre silicio. Las muestras tratadas a 200°C y luego sumergidas en EtOH para extraer el molde son menos porosas ( $VP \sim 25\%$ ); este comportamiento se atribuye al menor grado de contracción de la estructura (observado por SAXS-2D, Figura 3.34.c) que da lugar a óxidos menos accesibles [31, 39, 40]. El ciclo de histéresis (isoterma tipo IV), relacionado con la condensación capilar en mesoporos [17, 34], fue observada en todas las películas estudiadas (Figura 3.36). Para muestras preparadas sobre vidrio, las isotermas cambian gradualmente desde H2 hacia H1 [17]; esta variación en la forma de la isoterma fue previamente asociada con la generación de una estructura más contraída usualmente llamada “grid-like” en la literatura [9, 39]. Tendencias similares fueron observadas previamente para películas de TF con poros más grandes y paredes más gruesas [7, 39, 41]. Este cambio estructural es mucho más marcado entre 400 y 450°C para muestras depositadas en vidrio y no se observa para muestras preparadas sobre sustratos de silicio.

	Vidrio			Silicio		
T (°C)	P (%)	D <sub>p</sub> (nm)	D <sub>n</sub> (nm)	P (%)	D <sub>p</sub> (nm)	D <sub>n</sub> (nm)
200, 2h	26 ± 2	2,6 ± 0,3	1,7 ± 0,2	24 ± 2	2,8 ± 0,3	1,7 ± 0,2
250, 2h	36 ± 3	2,8 ± 0,3	2,0 ± 0,2	30 ± 3	2,0 ± 0,2	1,7 ± 0,2
300, 2h	35 ± 3	2,9 ± 0,3	2,6 ± 0,3	30 ± 3	2,8 ± 0,3	2,2 ± 0,2
325, 2h	42 ± 4	4,4 ± 0,4	3,4 ± 0,3	30 ± 3	4,1 ± 0,4	2,6 ± 0,3
350, 2h	37 ± 4	5,3 ± 0,5	3,8 ± 0,4	35 ± 3	3,5 ± 0,3	2,5 ± 0,2
375, 2h	41 ± 4	6,7 ± 0,7	4,8 ± 0,5	35 ± 3	4,4 ± 0,4	3,1 ± 0,3
375-F	37 ± 4	6,7 ± 0,7	4,7 ± 0,5	34 ± 3	4,4 ± 0,4	3,1 ± 0,3
400-F	38 ± 4	6,3 ± 0,6	4,6 ± 0,5	36 ± 4	3,6 ± 0,4	2,5 ± 0,2
450-F	41 ± 4	8,2 ± 0,8	5,6 ± 0,6	33 ± 3	4,1 ± 0,4	2,8 ± 0,3

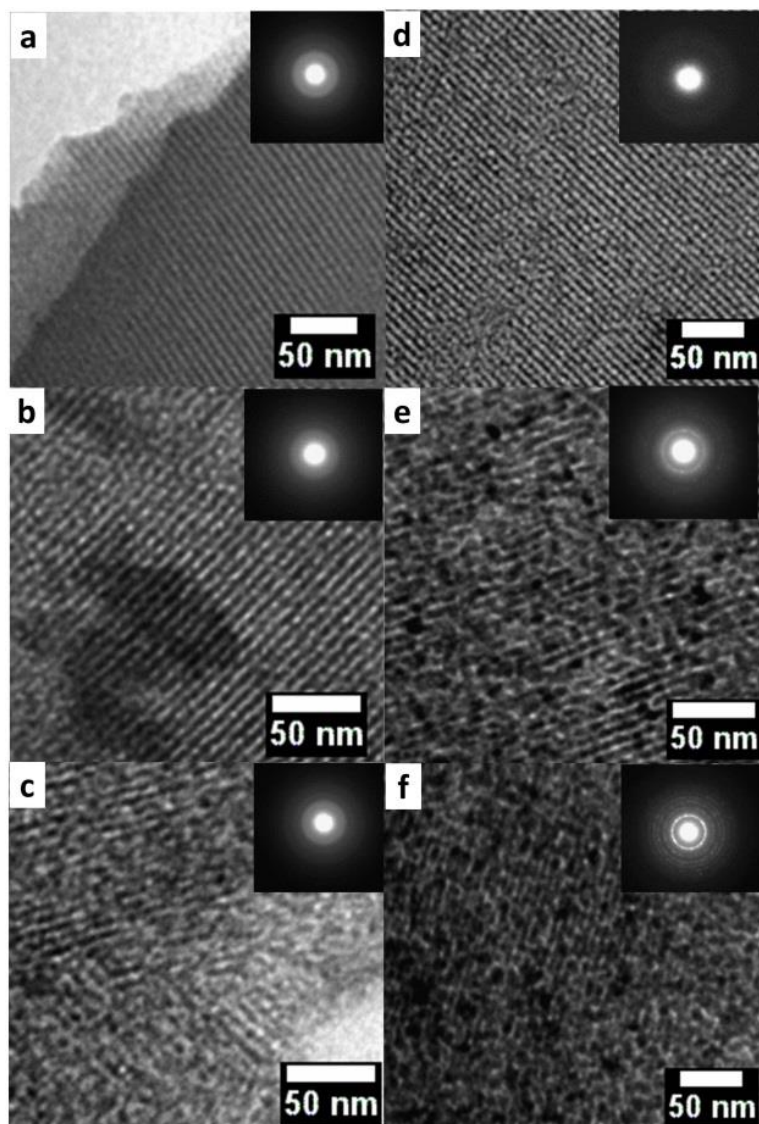
**Tabla 3.7:** Porosidad (P), diámetro de poro (D<sub>p</sub>) y diámetro de cuello (D<sub>n</sub>) en función del sustrato y la temperatura de tratamiento térmico (T).

En estos sistemas se observa un incremento en los tamaños de poro y cuello con la temperatura. Sobre sustratos de Si, el diámetro de poro cambia de (2,0 ± 0,1) a (4,0 ± 0,1) nm y el diámetro de cuello aumenta de (1,7 ± 0,1) a (3,1 ± 0,1) nm. Para las películas depositadas sobre vidrio, se puede observar un desplazamiento más pronunciado de las ramas de adsorción y desorción, indicando una variación más significativa en los tamaños de poro y cuello con la temperatura y el cambio hacia un arreglo de poro más contraído. Sobre este sustrato, el diámetro de poro cambia de (2,6 ± 0,1) a (8,2 ± 0,1) nm y el diámetro de cuello se incrementa de (1,7 ± 0,1) a (5,6 ± 0,1) nm. No obstante, es importante notar que los valores obtenidos para muestras que presentan isothermas tipo H1 (las tratadas a altas temperaturas) no son buenos indicadores del tamaño real de poro ya que estos poros presentan una forma más cilíndrica, que no es tomada en cuenta por la ecuación de Kelvin [21]. La diferencia en el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura mesoordenada para los dos sustratos puede atribuirse a la competencia entre dos procesos: la cristalización en la escala atómica y los cambios debidos a difusión de masa en la escala nanométrica [42]. Previamente fue reportado que estos dos mecanismos tienen energías de activación con el mismo orden de magnitud para titania moldeada con P123 [42]. El proceso de cristalización en las PDM de TB será discutido en la siguiente sección.

### 3.5.2 Evolución térmica de las paredes de TiO<sub>2</sub>

#### 3.5.2.1 Estudios de TEM y SAED

La caracterización por microscopía electrónica se realizó a fin de seguir los cambios locales en la porosidad y la estructura de la pared de óxido en función de la temperatura. Los resultados obtenidos mediante TEM y SAED se presentan en la Figura 3.37.

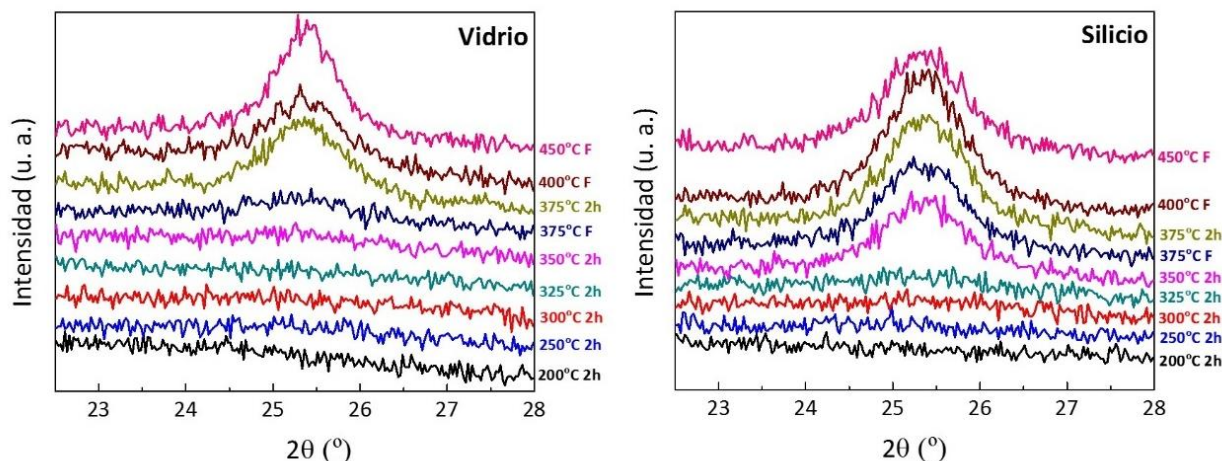


**Figura 3.37:** Imágenes de TEM y diagramas de SAED (insets) de películas delgadas del sistema TB: (a) 200°C vidrio, (b) 350°C vidrio, (c) 400°C vidrio, (d) 200°C silicio, (e) 350°C silicio, (f) 400°C silicio.

A partir de las imágenes presentadas, se determinó que tanto las muestras depositadas sobre silicio como sobre vidrio presentan arreglos de mesoporos  $Im\bar{3}m$  ordenados para todas las temperaturas ensayadas, en concordancia con los resultados de SAXS-2D. En el caso del sustrato de silicio, pequeños cristales de anatasa se evidencian como puntos oscuros en las paredes de  $TiO_2$  para muestras tratadas a  $T \geq 350^\circ C$ , lo que coincide con la aparición de puntos de difracción de la fase anatasa en los diagramas de SAED (Figura 3.36.e y f). Para películas depositadas sobre vidrio, no se pudieron detectar cristales de anatasa por SAED a ninguna de las temperaturas estudiadas.

### 3.5.2.2 Estudios por DRX

La Figura 3.38 exhibe los resultados obtenidos por XRD; la presencia de la fase cristalina anatasa se evidencia por la aparición del pico de difracción correspondiente a los planos (101) en  $2\theta=25,4^\circ$ . La presencia de anatasa se observa desde  $350^\circ\text{C}$  para muestras preparadas sobre silicio, en concordancia con los resultados de SAED.

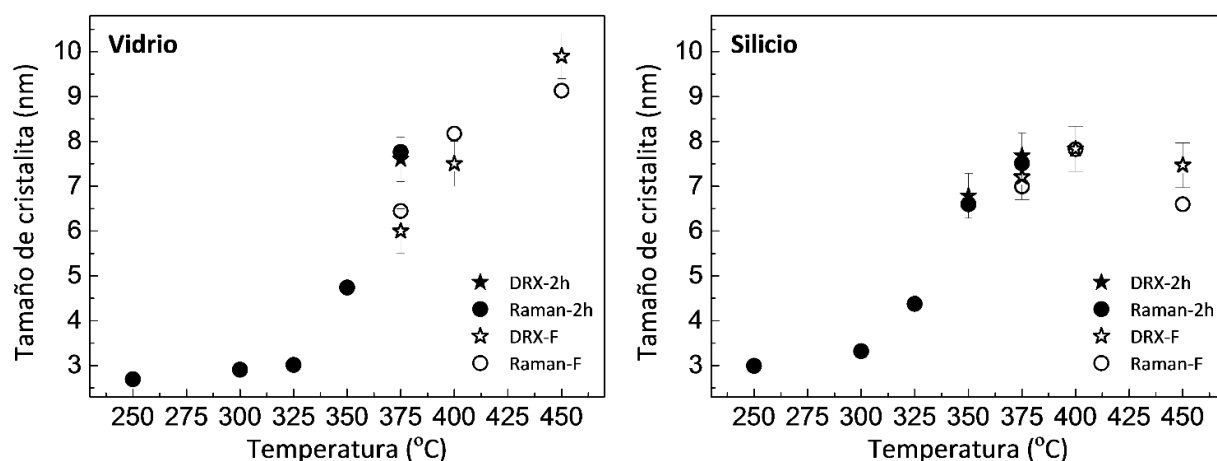


**Figura 3.38:** DRX de muestras de titania mesoporosa preparadas sobre vidrio y silicio tratadas de  $200^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$  (como se indica en las etiquetas), que muestran la región angular correspondiente al pico de difracción principal de la fase anatasa (101).

Para las muestras depositadas sobre vidrio, el pico de anatasa se observa desde  $375^\circ\text{C}$  (2 h). Esta aparente contradicción con los resultados de SAED puede ser atribuida a la diferencia respecto a la cantidad de muestra estudiada por cada técnica: SAED colecta información de  $\sim 1\ \mu\text{m}^2$  de muestra, mientras que la información obtenida por XRD proviene de áreas mucho mayores ( $\sim 1\ \text{cm}^2$ ). La diferencia en la temperatura de cristalización del  $\text{TiO}_2$  en función del sustrato fue previamente reportada para titania moldeada con F127, y fue atribuida a la difusión de  $\text{Na}^+$  desde el sustrato de vidrio que retrasa el proceso de cristalización [43].

Para el caso de las muestras que presentaron pico de anatasa, se calculó el tamaño de cristalita usando la ecuación de Scherrer. Los resultados se exhiben en la Figura 3.39.





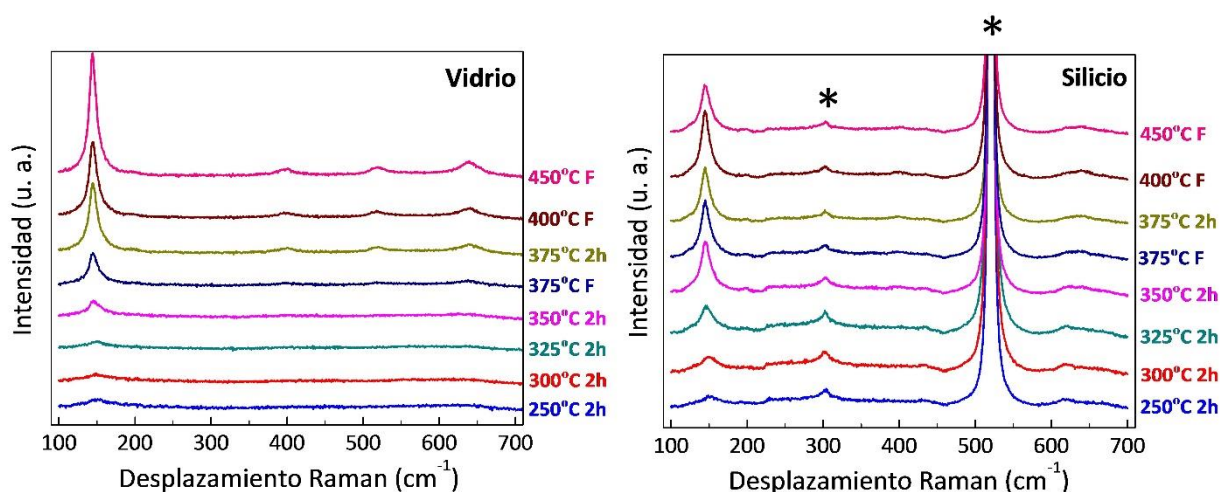
**Figura 3.39:** Tamaño de cristalita calculado a partir de los datos de XRD y de las señales Raman para muestras de TB sobre sustratos de vidrio y silicio tratadas a diferente temperatura.

A partir de los gráficos, se observa que los nanocristales de anatasa crecen luego de alcanzar la temperatura de transición para cada sustrato y permanecen con aproximadamente el mismo tamaño a temperaturas más altas. El mayor tamaño de dominio cristalino se encuentra para ambos sustratos en el rango 8-10 nm, aproximadamente el doble del grosor de la pared. Estos resultados indican la presencia de cristales anisotrópicos.

### 3.5.2.3 Estudios por espectroscopía Raman

En trabajos reportados en la literatura se estudió la simetría local de los centro de Ti (IV) y se cuantificó de manera precisa la fracción cristalina de las paredes inorgánicas por análisis de la zona de pre-borde en los espectros XANES de Ti. Esta técnica demostró que, para  $\text{TiO}_2$  moldeado con F127, hay presente una pequeña fracción de dominios tipo anatasa, incluso en casos para los cuales no se registran picos de anatasa en patrones de XRD [43]. La espectroscopía Raman puede ser usada con el mismo propósito: obtener información acerca del entorno local de los centros de Ti (IV), el cual está íntimamente relacionado con el grado de cristalización de las PDM, mediante el estudio de las vibraciones Ti-O [44]. De hecho, los espectros Raman proveen una mejor visión de la estructura cristalina con respecto a técnicas de difracción y son utilizados como referencia para la detección de fases de titanía cristalina [44].

La cristalización de las paredes en este sistema se estudió por espectroscopía Raman. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 3.40. Las mediciones y la interpretación de los datos fueron realizadas por María Mercedes Zalduendo.



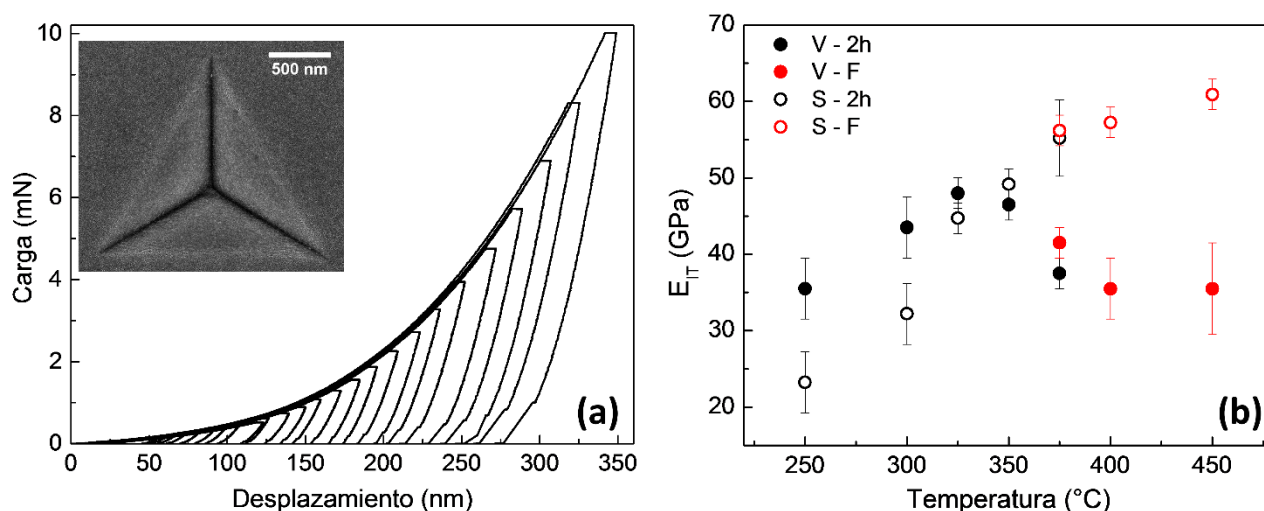
**Figura 3.40:** Espectros Raman de películas de TB sobre vidrio y silicio en función de la temperatura de tratamiento térmico. Las bandas marcadas con \* corresponden al sustrato de Si.

En todas las muestras se puede identificar la señal de anatasa más intensa que corresponde al modo activo en Raman  $E_g$  ( $\nu_6$ ). Para las temperaturas más altas, la señal  $E_g$  es más intensa y más señales son visibles en el espectro, indicando un mayor grado de cristalinidad. La banda  $E_g$  ( $\nu_6$ ) está ubicada a  $144\text{ cm}^{-1}$  para un cristal de  $\text{TiO}_2$  de anatasa pura [45], y se demostró que, cuando el tamaño del cristal disminuye, el ancho a media altura (FWHM) de esa banda aumenta, su posición se desplaza hacia mayores números de onda, y su intensidad decrece [46, 47]. Los datos Raman puede combinarse con los datos de XRD para predecir el tamaño de cristales de anatasa (en el caso  $<6\text{ nm}$ ) que no pueden ser detectados por XRD [48]. Los tamaños de dominios cristalinos calculados a partir de estas mediciones se muestran junto con los obtenidos usando XRD en la Figura 3.39. El cambio más destacable en los tamaños de cristalita, que se detectaron mediante Raman, comienza en 300 o 325°C según se trate de sustrato de silicio o vidrio, respectivamente. Esas temperaturas de inicio de la cristalización son menores que las determinadas por XRD (350°C para Si y 375°C para vidrio). La diferencia entre las técnicas de Raman y XRD consiste en la mínima extensión del orden tipo cristalino que puede generar una señal detectable. En particular, la espectroscopía Raman es capaz de detectar orden de corto alcance, lo que significa que se detecta la presencia de dominios tipo anatasa a menor temperatura que con XRD. Es significativo notar que para muestras preparadas sobre vidrio, el tamaño de dominio cristalino medido por ambas técnicas aumenta desde aproximadamente 8 nm a 400°C a más de 10 nm a 450°C (ver Figura 3.39). Este comportamiento se puede relacionar con la evolución del orden mesoporoso observada previamente (Figura 3.36). De hecho, la estructura  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  presenta una alta restricción para el crecimiento de cristales. Por el contrario, una estructura con poros cilíndricos permite el crecimiento cristalino en la dirección paralela a los canales, formados por el reordenamiento de poros ordenados cúbicamente. Un fenómeno similar fue observado previamente para

mesoestructuras de titania con poros más grandes [49]. Para muestras preparadas sobre Si, el tamaño de los dominios cristalino permanece casi constante desde 375°C, indicando que la estructura de poros  $1\text{m}\bar{3}\text{m}$  se conserva incluso a las temperaturas más altas utilizadas y que posiblemente restringe el crecimiento de los cristales de anatasa. La conservación de la estructura cúbica mesoporosa con el tratamiento térmico tipo *flash*, que se mostró previamente mediante PEA, puede estar relacionado con el hecho de que aparecen nanocristales de anatasa a menores temperaturas. Estos nanocristales generan paredes más rígidas que las obtenidas para PDM sobre vidrio, cuyas paredes tienen un carácter más amorfo a la misma temperatura. Este carácter amorfo se puede asociar con la difusión de  $\text{Na}^+$  desde el sustrato [43, 50]. El retraso en el proceso de cristalización da lugar a que ocurran cambios estructurales a escala nanométrica por difusión de masa. Otra observación interesante, para ambos sustratos, está relacionada con la diferencia en el comportamiento de cristalización para muestras preparadas por tratamientos térmicos *flash*. Para muestras preparadas sobre Si, el tamaño de dominio cristalino final es alcanzado luego de 2 horas a 350°C por lo que un tratamiento térmico flash adicional a mayores temperaturas o el tratamiento de 2 horas a 375°C no significan un cambio en el tamaño de cristalita, incluso aunque la fracción total de cristalinidad aumente [43]. De hecho, ambos tratamientos a 375°C (F y 2h) generan aproximadamente el mismo tamaño de cristalita (cerca de 8 nm). Para muestras preparadas sobre vidrio, el tratamiento de 375°C 2h parece ser suficiente para obtener el máximo tamaño de cristalita para muestras con orden mesoporoso  $1\text{m}\bar{3}\text{m}$  (alrededor de 8 nm). Por otro lado, cuando el orden mesoporoso pasa a estar más contraído (a  $T > 400^\circ\text{C}$ ), los cristales de anatasa pueden crecer durante el tratamiento *flash* hasta los 10 nm. Estos tamaños de cristalita son mayores al espesor de la pared, lo cual evidencia la posibilidad del crecimiento anisotrópico de la anatasa debido a la presencia de canales a altas temperaturas [49].

#### **3.5.2.4 Propiedades mecánicas**

En la literatura, es conocido que tener una estructura de cristales de tamaño nanométricos puede afectar el comportamiento mecánico, generando plasticidad en cerámicos aún a temperatura ambiente [51, 52]. Se determinó mediante nanoindentación el efecto global del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de los films de TB sobre ambos sustratos. A modo de ejemplo, en la Figura 3.41 se presentan las curvas de carga-desplazamiento medidas para las muestras de TB sobre Si tratadas a 350°C junto con una imagen SEM de la impronta residual que se obtiene luego del ensayo de indentación.



**Figura 3.41:** (a) Curvas de NI obtenidas para muestras preparadas sobre Si y tratadas a 350°C. Inset: micrografía SEM de la marca de la punta sobre la muestra. (b) Módulo de indentación en función de la temperatura para films depositados sobre vidrio (V) y silicio (S).

En la Figura 3.40 se presentan los módulos obtenidos en función de la temperatura para ambos sustratos. En todos los casos, los valores de  $E$  son menores a los medidos para titania densa [4] debido a la presencia de porosidad [10], como se observó en secciones anteriores para este mismo sistema con  $s$  variable. Para las muestras preparadas sobre Si, los valores medidos de  $E$  aumentan monótonamente desde 20 hasta 60 GPa. Para estas muestras no hay cambios significativos en la porosidad o en la estructura mesoporosa con el cambio de la temperatura de tratamiento térmico. Como consecuencia, la variación de  $E$  observada debe asociarse con un incremento en la condensación de las paredes de  $\text{TiO}_2$  y en la cantidad de la fase anatasa, si bien no se observaron variaciones de los tamaños de cristalita para temperaturas superiores a 375°C. Para las PDM de TB preparadas sobre vidrio, los valores de  $E$  aumentan en función de la temperatura en el rango de 250°C – 325°C, a medida que las paredes de  $\text{TiO}_2$  se condensan y la microporosidad dentro de dichas paredes disminuye. Pero notablemente, los valores de  $E$  comienzan a descender desde esta temperatura hasta que se alcanza una meseta a 400°C. Para las temperaturas más altas exploradas, los valores de  $E$  medidos son de alrededor de 35 GPa, casi la mitad de los valores obtenidos para muestras preparadas con Si y tratadas a la misma temperatura. La porosidad y el tamaño del dominio cristalino de las muestras soportadas por vidrio son similares a los obtenidos para muestras sobre Si y tratadas a la misma temperatura.

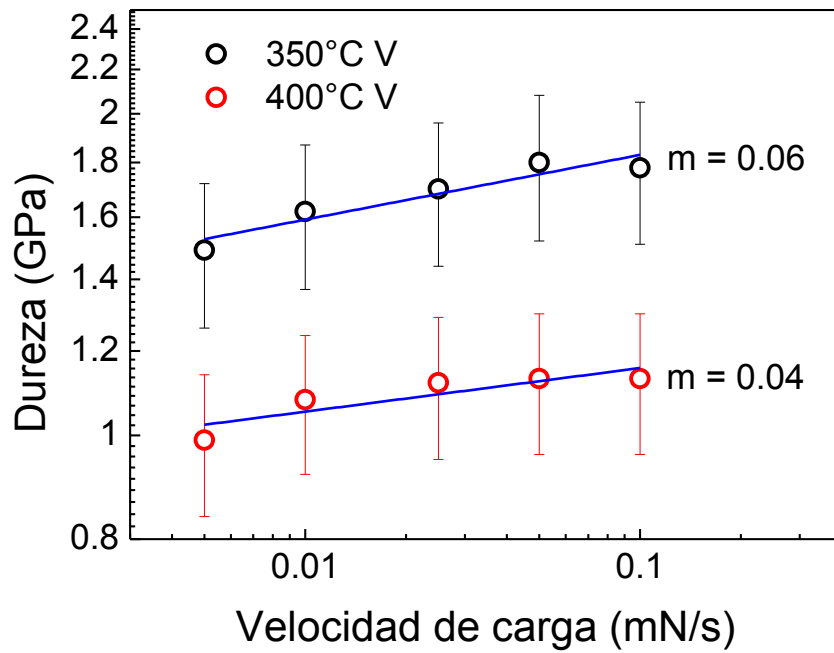
Se plantearon dos hipótesis para explicar el comportamiento mecánico de estos films:

- 1) Ductilidad mejorada por la presencia de nanocristales.
- 2) Reducción de  $E$  por efecto de la difusión de iones de  $\text{Na}^+$  desde el sustrato hacia la red de  $\text{TiO}_2$ .

A continuación, se explorarán ambas hipótesis.

A finales de los años '80 se descubrió que los óxidos nanocristalinos pueden presentar una gran ductilidad o incluso efectos de superplasticidad cuando se reduce el tamaño de los cristales [53-55]. Más recientemente, para películas mesoporosas, Lancelle-Beltran *et al.* reportaron una reducción en los valores de  $E$  a altas temperaturas de tratamiento térmico para  $\text{TiO}_2$  moldeado con F127 [7], determinados a partir de medidas de porosimetría elipsométrica [21]. Estos autores atribuyeron el comportamiento de los valores de  $E$  de muestras tratadas a altas temperaturas a la cristalización completa de la red inorgánica que transforma el  $\text{TiO}_2$  amorfo a una supraestructura nanocristalina de polidominios que presentan menor rigidez debido a la aparición de superplasticidad. Este fenómeno no se observa en la Figura 3.40 para muestras soportadas sobre sustratos de Si que tienen tamaños de dominios cristalinos similares a las muestras sobre vidrio, por lo que éste es un fuerte indicador de que esta “plasticidad mejorada” en las muestras sobre vidrio no es una consecuencia de los pequeños tamaños de dominio cristalino. Para confirmar esta hipótesis, se realizaron una serie de indentaciones y se usaron diferentes modelos (explicados en el Capítulo 2) [56-59] para obtener la sensibilidad a la velocidad de deformación (SVD) para las películas sintetizadas. El exponente  $m$  de la SVD es un indicador del grado de plasticidad de los materiales. El valor de dicho exponente puede variar entre 0 y 1, los límites para un comportamiento perfectamente frágil y perfectamente dúctil, respectivamente [58]. Aunque los valores de  $m$  en cerámicos a temperatura ambiente raramente se miden (se supone que  $m \approx 0$ ), los cerámicos convencionales y los materiales ligados direccionalmente se consideran superplásticos si alcanzan valores de  $m$  de alrededor 0,3 [52]. En el caso particular de titania nanoestructurada, Mayo y colaboradores publicaron mediciones de NI en las cuales el valor de  $m$  aumenta para tamaños de cristalita menores a 30 nm [55]. Sin embargo, el valor de  $m$  más alto que encontraron fue de 0,04, lejos de la región de superplasticidad.

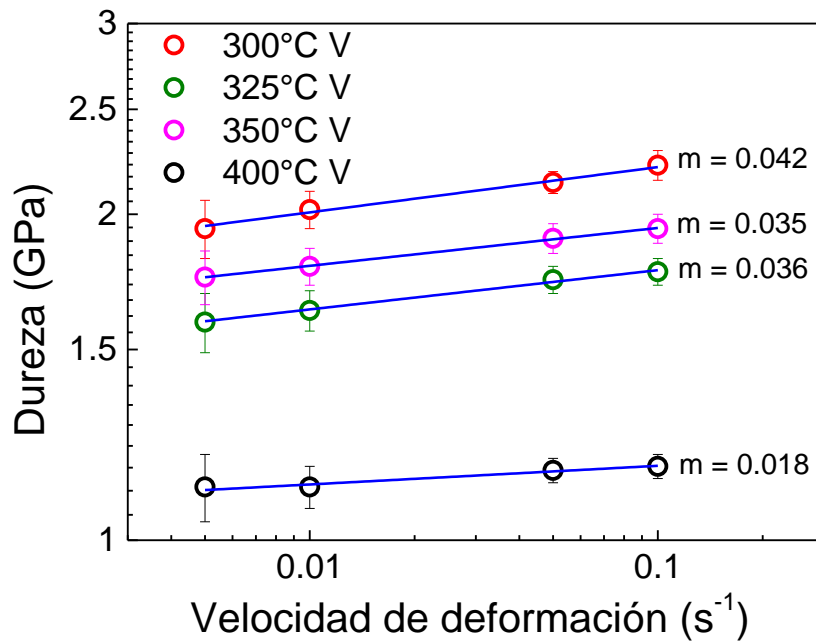
En el caso de las películas sintetizadas en este trabajo, primero se midieron las muestras sobre vidrio tratadas a 350 y 400°C variando la velocidad de carga, los resultados se muestran en la Figura 3.42.



**Figura 3.42.** Dureza de las películas de TB ensayadas a distintas velocidades de carga (sustrato: vidrio).

En las dos muestras medidas se pueden apreciar que el coeficiente  $m$ , calculado a partir del ajuste lineal del logaritmo de la dureza en función del logaritmo de la velocidad de carga, está entre 0,04 y 0,06. Estos resultados coinciden con lo reportado por Mayo [55] y son valores inferiores en un orden magnitud con los valores esperados para un material superplástico.

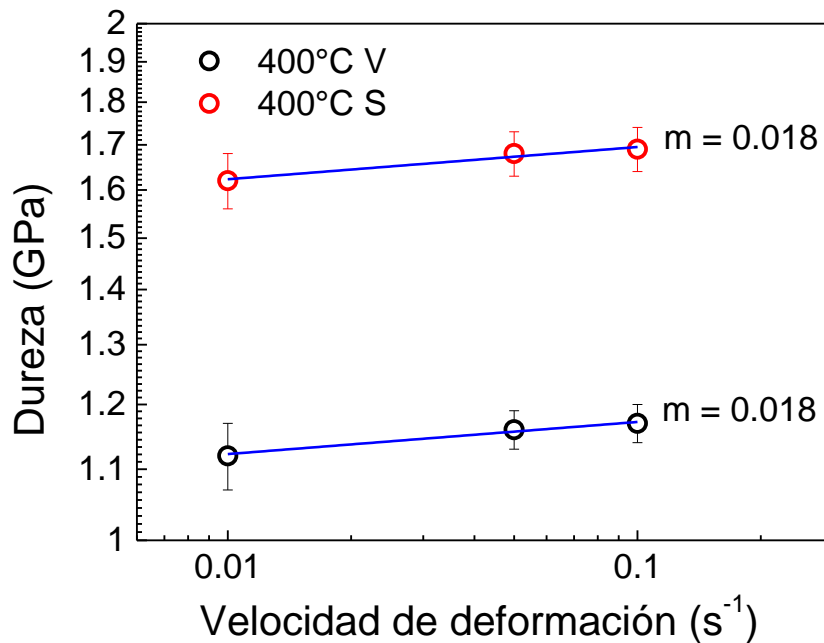
Para profundizar el análisis de la superplasticidad, se realizaron ensayos en muestras de TB sobre vidrio y tratadas a distinta temperatura, variando la velocidad a la velocidad de deformación desde 0,005 a 0,1. En la Figura 3.43 se grafican las tendencias obtenidas.



**Figura 3.43:** Dureza de las películas de TB sobre vidrio en función de la velocidad de deformación.

Los valores calculados de  $m$  muestran un buen acuerdo con los de la Figura 3.42 y no se corresponden con la existencia de una ductilidad mejorada debida al tamaño de cristalita.

El último grupo de ensayos de SVD involucra a dos muestras sobre distintos sustratos tratadas a la misma temperatura. Los valores obtenidos se exhiben en la Figura 3.44.



**Figura 3.44.** Dureza de las películas de TB sobre vidrio y silicio en función de la velocidad de deformación.

Se puede observar que el valor calculado de  $m$  presenta un buen acuerdo, a pesar de la diferencia en los valores absolutos de dureza medidos para las muestras sobre vidrio y silicio. Esta diferencia está relacionada principalmente con la influencia del sustratos en las mediciones de NI: la dureza del vidrio utilizado es de  $(6,4 \pm 0,2)$  GPa y la del silicio de  $(11,2 \pm 0,8)$  GPa.

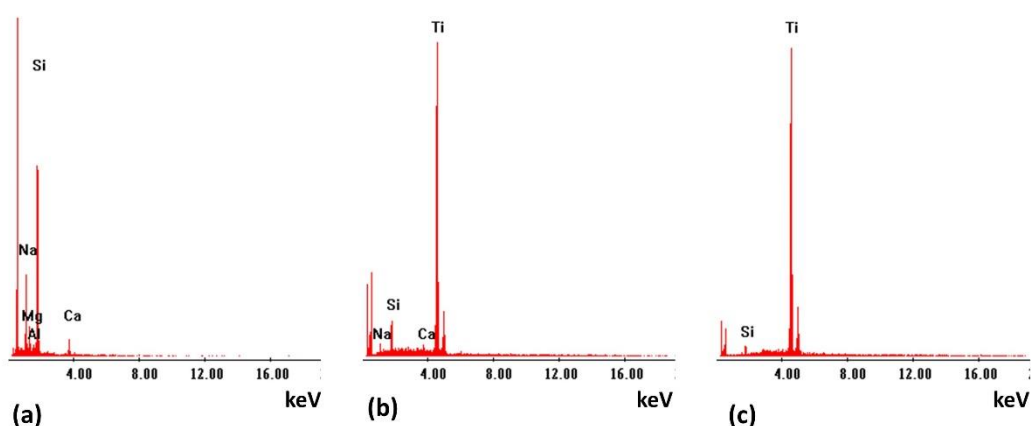
En conclusión, el valor más alto medido de  $m$  fue de 0,06, para las películas soportadas sobre vidrio tratadas a 400°C. Por ende, la plasticidad mejorada medida para las PDM moldeados con Brij58 preparados sobre vidrio no puede atribuirse a la presencia de nanocristales de anatasa.

La segunda hipótesis planteada se refiere al efecto de la difusión del Na<sup>+</sup>. Yaghoubi *et al* estudiaron el comportamiento mecánico en función del tratamiento térmico de películas delgadas granulares de TiO<sub>2</sub> preparadas sobre vidrio y cuarzo [50]. Estos autores observaron una disminución de  $H$  y de  $E$  (medidos mediante NI) para muestras tratadas térmicamente a temperaturas superiores a 300°C y atribuyeron este fenómeno a la difusión de Na<sup>+</sup> desde el sustrato de vidrio. Los autores detectaron una cantidad creciente de Na<sup>+</sup> en la superficie de la película de titania con el tratamiento térmico usando XPS. Resultados similares fueron obtenidos posteriormente en films densos y polvos de TiO<sub>2</sub> por otro grupo [60].

Los iones Na<sup>+</sup> difunden dentro del óxido y reemplazan algunos de los enlaces fuertes Ti-O-Ti con enlaces más débiles Ti-O-Na. La difusión del Na<sup>+</sup> dentro de las películas de titania es una explicación muy plausible de la disminución en los valores de  $E$  observada para las películas soportadas sobre vidrio. Esta difusión iónica también explica el retraso en el proceso de cristalización observado por espectroscopía Raman y XRD. La hipótesis de la difusión de Na<sup>+</sup> previamente se verificó mediante la realización de ensayos de NI en películas de titania depositadas sobre cuarzo fundido (sustrato sin Na<sup>+</sup>); y en este caso, se encontró que las muestras no exhibieron esa disminución en los valores de dureza y de módulo.

Para confirmar la hipótesis de la migración de sodio desde el sustrato en PDM moldeados con Brij58, se realizaron mediciones de EDS en trozos de las películas obtenidos por raspado y soportados sobre cinta de carbono conductor. Para las muestras depositadas sobre Si, no se observan señales correspondientes al Na, como era de esperarse. No obstante, las señales del Na fueron observadas en las muestras depositadas sobre vidrio, para todas las temperaturas estudiadas (Figura 3.45).





**Figura 3.45:** Espectros de EDS de (a) sustrato de vidrio, (b) TB sobre vidrio tratada a 400 °C y (c) TB sobre silicio tratada a 400 °C.

Como la señal del Si del sustrato de vidrio raspado también fue observada y el vidrio también contiene Na, estas mediciones no son concluyentes. Sin embargo, la relación Na/Si es mucho más alta en las películas raspadas que en el sustrato de vidrio, lo que indica una alta concentración de Na<sup>+</sup> en la película de titania (ver los resultados de la cuantificación de Na, Si y Ti en la Tabla 3.8). Consecuentemente, la explicación más factible de la disminución de E a temperaturas superiores a 325°C es la presencia de Na<sup>+</sup> en la estructura de TiO<sub>2</sub>.

Muestra	Na (%)	Si (%)	Ti (%)	Relación Na:Si
Sustrato de vidrio	27	73	0	<b>0.4</b>
300°C-V	10	4	86	<b>2.2</b>
350°C-V	9	4	87	<b>2.1</b>
400°C-V	7	10	83	<b>0.7</b>
450°C-V	9	7	84	<b>1.3</b>
400°C-Si	0	5	95	<b>0.0</b>

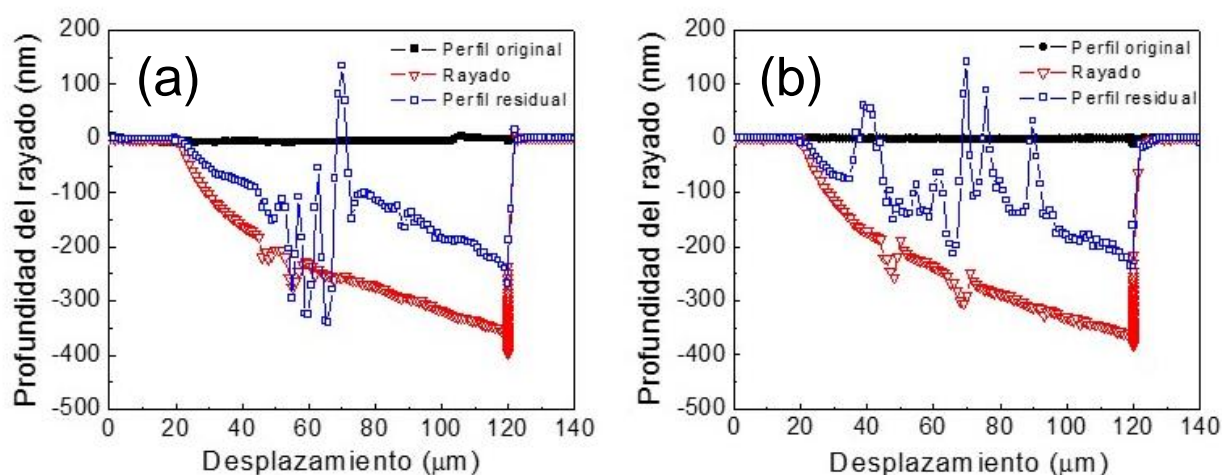
**Tabla 3.8:** Resultados de las mediciones de EDS realizadas sobre sustrato de vidrio y películas depositadas sobre vidrio y silicio y tratadas térmicamente a distintas temperaturas. Los valores son porcentajes atómicos. La señal Si corresponde a material extraído del sustrato en todos los casos.

En esta dirección, es interesante observar que las muestras sobre vidrio tratadas térmicamente a 375°C durante 2 h tienen un valor de E más bajo que las muestras con un tratamiento “flash” a la misma temperatura; el mayor tiempo de tratamiento a alta temperatura podría generar la difusión de una mayor cantidad de Na<sup>+</sup> dentro de la estructura de TiO<sub>2</sub>, con la consecuente reducción del valor de E medido.

En resumen, el rango de 325 – 350°C es el óptimo para maximizar el valor de módulo de las películas de TiO<sub>2</sub> moldeadas con Brij58 soportadas sobre vidrio. Para el mismo material preparado sobre Si, el mayor valor de E se obtiene después del tratamiento térmico a temperaturas más altas. Para los films depositados sobre Si, se pueden obtener valores de E de 60 GPa, mientras que se pueden lograr un valor máximo de alrededor de 45 GPa para muestras preparadas sobre vidrio.

### 3.5.2.5 Propiedades tribológicas

Se realizaron ensayos de rayado en multicapas (tres capas, espesores≈370 nm) del sistema TB tratado térmicamente a distintas temperaturas. En la Figura 3.46 se muestran las curvas obtenidas en los ensayos de rayado de las muestras a 300 y 350°C.



**Figura 3.46.** Profundidad del rayado en función del desplazamiento para las muestras tratadas térmicamente (a) TB 300°C y (b) TB 350°C.

En las curvas rojas, correspondientes al ensayo de rayado, se pueden observar discontinuidades producto de la fractura del material. De la misma manera, en las curvas azules del perfil residual se aprecian discontinuidades; éstas están relacionadas con la alteración de la topografía de la muestra posterior al ensayo posiblemente debido a fracturas. En la siguiente tabla se detallan los resultados de estos experimentos:

Muestra	e (nm)	CC (mN)	PCC (nm)	PR (nm)	AI (nm)	AA (nm)
TB 300°C	365 ± 9	2,4 ± 0,9	190 ± 40	40 ± 10	80 ± 20	40 ± 10
TB 325°C	369 ± 8	2,2 ± 0,4	190 ± 30	40 ± 20	90 ± 10	50 ± 20
TB 350°C	368 ± 9	1,6 ± 0,4	150 ± 30	60 ± 10	110 ± 30	50 ± 20

**Tabla 3.9:** Espesor (e), carga crítica (CC), profundidad a carga crítica (PCC), profundidad residual (PR), altura total de la impronta (AI), altura del apilamiento (AA) para las muestras de TB tratadas a distintas temperaturas.

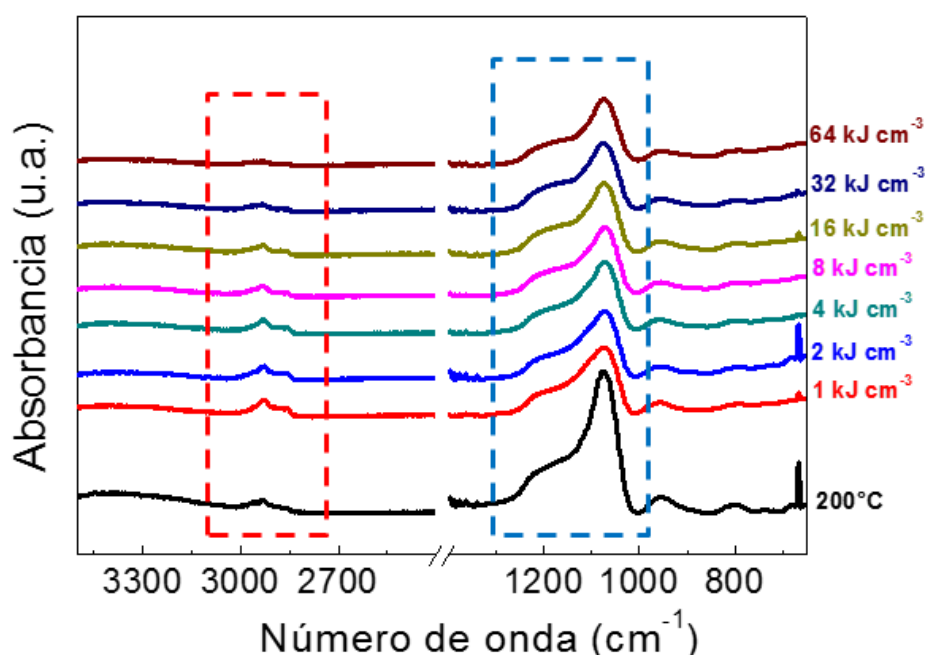
De los valores de la Tabla 3.9 se destaca que la carga crítica muestra una tendencia a disminuir con la temperatura de tratamiento térmico. Esto indicaría que las películas se están fragilizando con el aumento de la temperatura de tratamiento debido a que aumenta la proporción de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Cabe recordar que en las películas de TB con distinta relación molar  $s$  (calcinadas a 350°C) no se pudo calcular una carga crítica, posiblemente porque no se alcanzaron espesores suficientes para fracturar o delaminar el film. La profundidad a carga crítica no muestra una variación significativa y se encuentra en la zona de la segunda capa. La profundidad residual y la altura del apilamiento presentan una tendencia en aumento, aunque en algunos puntos el error es grande e impide definir una tendencia clara.

### 3.6 Efecto de la dosis de irradiación con RX de alta energía

El método habitual para consolidar el óxido y remover el surfactante es la calcinación a temperaturas superiores a 300°C. Este procedimiento no puede utilizarse si se necesitan contracciones bajas en el espesor, pero alta consolidación de la red inorgánica o si se utilizan sustratos, nanopartículas o funciones sensibles a la temperatura. En este caso, la utilización de RX de alta energía es una alternativa novedosa. Además, también ofrece la posibilidad de generar patrones micrométricos con alta relación de aspecto a partir de la combinación de los RX con máscaras absorbentes [61, 62]. Para poder implementar estos patrones es fundamental conocer las propiedades estructurales que se obtienen para cada dosis. En todo el proceso, desde el depósito de la película sobre el sustrato hasta la consolidación del óxido, intervienen distintas variables. La de mayor peso es la dosis (tiempo de exposición de la película a los RX). A partir de muestras sintetizadas mediante la técnica de spin-coating en una campaña realizada por Paula Yael Steinberg, María Cecilia Fuertes y Paula Cecilia Angelomé, se realizaron estudios de las propiedades mecánicas de muestras irradiadas en el sincrotrón Elettra en Trieste, Italia. Se prepararon muestras de los sistemas SB, SC, TB y TF con 7 dosis distintas: 1, 2, 4, 8, 16, 32 y 64  $\text{kJ cm}^{-3}$ , según se describió en el Capítulo 2, correspondientes a tiempos de irradiación desde 10 minutos hasta 2 horas aproximadamente.

### 3.6.1 Sistema SB

Con el objetivo de analizar la degradación del Brij58 y la consolidación del  $\text{SiO}_2$  con el aumento de la dosis de RX se utilizó espectroscopía FTIR. En la Figura 3.47 se detallan los espectros FTIR obtenidos para las muestras de dosimetría del sistema SB. Por comparación, también se muestra un film SB tratado a  $200^\circ\text{C}$ , sin irradiar.

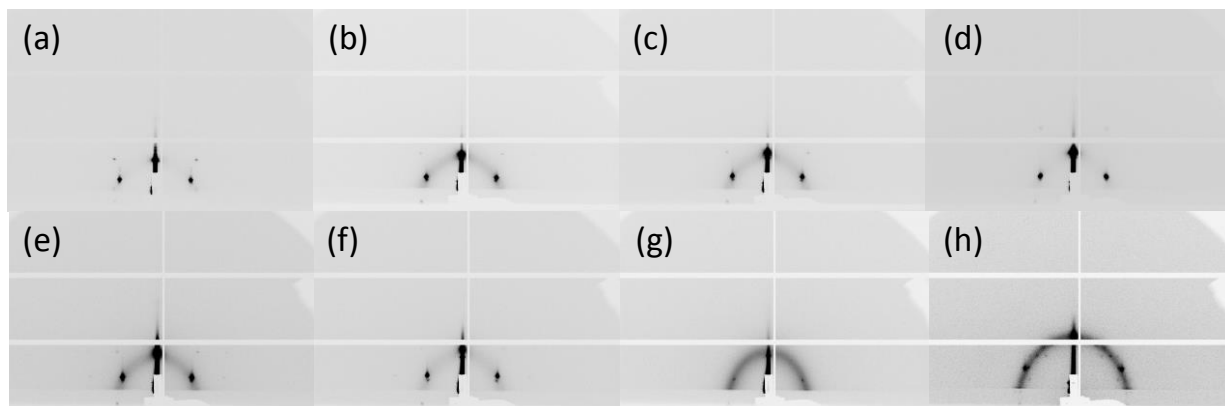


**Figura 3.47.** Espectros FTIR medidos en las muestras SB. En el recuadro rojo se muestran bandas correspondientes al surfactante y en el azul las bandas del óxido de silicio. Se muestra un film sin irradiar, tratado térmicamente a  $200^\circ\text{C}$  con fines comparativos.

Se observa una disminución de las bandas C-H entre  $3000$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la degradación del surfactante al aumentar la dosis. Por otra parte, para todas las dosis se aprecian las bandas Si-O-Si en la región  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  [63], vinculadas a la formación del óxido. El surfactante no se degrada completamente aún para la dosis más alta y el óxido comienza a formarse desde la dosis más baja. Si se considera el óxido tratado a  $200^\circ\text{C}$ , que es una temperatura de tratamiento para la cual se logra una buena consolidación del óxido sin degradar completamente el surfactante, se aprecia que para las mayores dosis se logra una mayor remoción del surfactante y una menor consolidación del óxido.

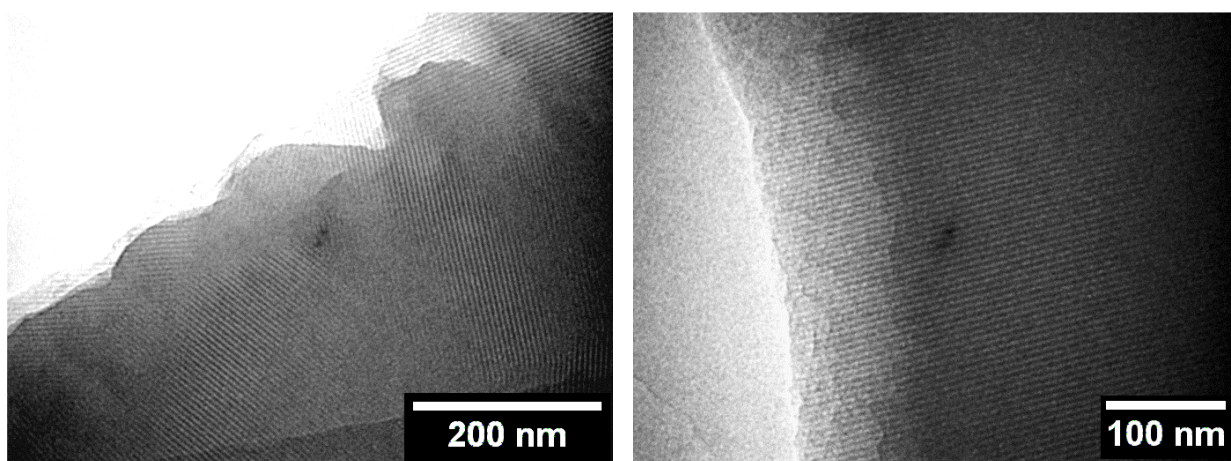
Para caracterizar el arreglo de poros se realizaron experimentos mediante GI-SAXS debido al sustrato de Si utilizado, que no permite obtener los patrones por transmisión. Los resultados se muestran en la Figura 3.48. En todos los casos, se obtuvo un arreglo de poroso con una

estructura  $Im\bar{3}m$  característica de este sistema, pero con diferente grado de contracción. La muestra tratada a 200°C sin irradiar se muestra con fines comparativos.



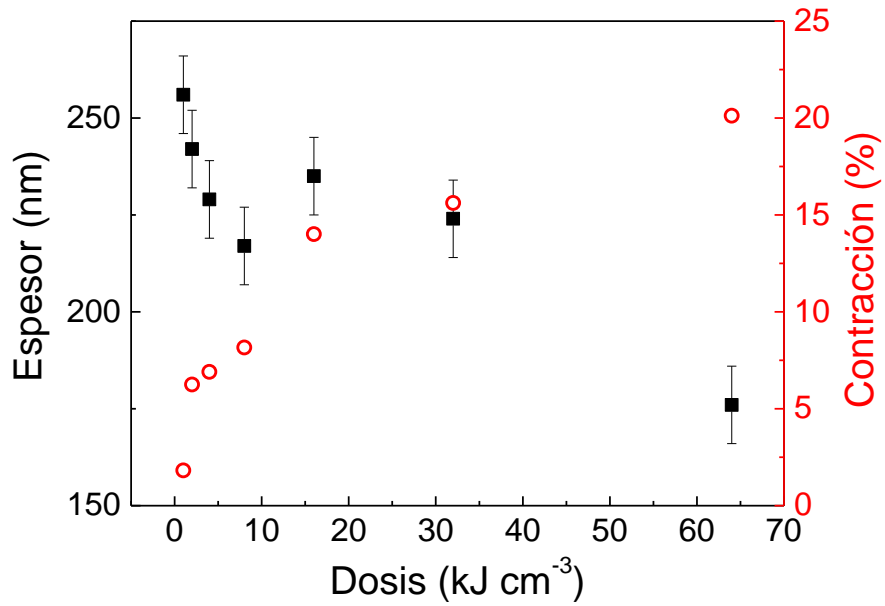
**Figura 3.48:** Patrones GI-SAXS de muestras de SB tratadas a 200°C 30 minutos (a) o irradiadas con diferentes dosis: (b) 1, (c) 2, (d) 4, (e) 8, (f) 16, (g) 32 y (h) 64 kJ cm<sup>-3</sup>.

Las películas del sistema SB con mayor dosis fueron observadas por TEM, las imágenes se presentan en la Figura 3.49. Se observan arreglos altamente ordenados de poros.



**Figura 3.49:** Imágenes de TEM del sistema SB irradiado con RX de alta energía.

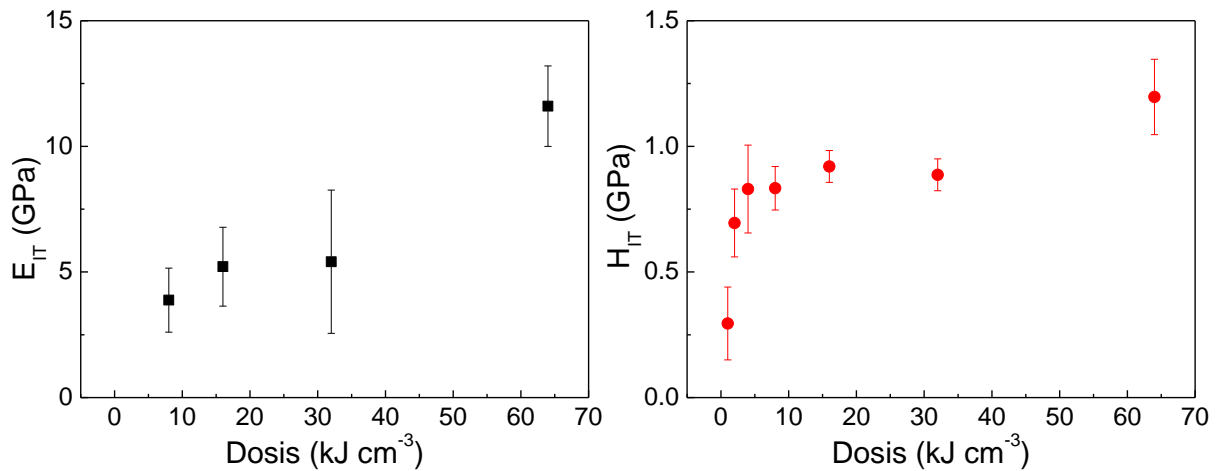
A partir de los patrones de GI-SAXS se calcularon las contracciones del arreglo de poros en dirección perpendicular al sustrato. Los resultados se muestran en la Figura 3.50. También se midieron los espesores de los films irradiados mediante elipsometría.



**Figura 3.50:** Espesor y contracción de la estructura porosa en función de la dosis en el sistema SB.

Se observó que a medida que el espesor disminuye con la dosis, también se incrementa la contracción del arreglo de poros. El espesor de las muestras del sistema SB disminuye de 250 nm hasta 180 nm aproximadamente con el aumento de la dosis de irradiación desde la dosis 1 a la 64 kJ cm<sup>-3</sup>. En el mismo sentido, la contracción en el espesor de la película aumenta hasta un 20% en el mismo intervalo. Es importante destacar que la contracción para la dosis máxima es muy inferior a las que se obtienen para muestras calcinadas (alrededor del (45±5)%).

Se midieron las propiedades mecánicas de las muestras irradiadas del sistema SB. Los valores de E y H en función de la dosis se grafican en la Figura 3.51.



**Figura 3.51:** Módulo y dureza medidos por NI en función de la dosis para el sistema SB irradiado.

El módulo elástico de las muestras correspondientes a las dosis 1, 2 y 4 kJ cm<sup>-3</sup> no pudo calcularse debido a que las muestras son demasiado blandas. Para las dosis 16 y 32 kJ cm<sup>-3</sup> el valor obtenido fue de  $\approx 5$  GPa y para la dosis más alta se midió un valor de  $\approx 12$  GPa, comparable al obtenido en muestras consolidadas por tratamiento térmico a 350°C. La dureza mostró un gran aumento en las primeras dosis hasta llegar a valores de entre 0,8 y 0,9 GPa para las dosis entre 4 y 32 kJ cm<sup>-3</sup>, similares a las muestras calcinadas. La muestra con la dosis más alta registró una dureza de  $(1,2 \pm 0,2)$  GPa, un valor claramente mayor que el obtenido en películas calcinadas, que se encuentra en  $(0,8 \pm 0,1)$  GPa. En la Tabla 3.10 se detallan los valores de E y H para films estabilizados, calcinados e irradiados con el fin de realizar una comparación entre los mismos.

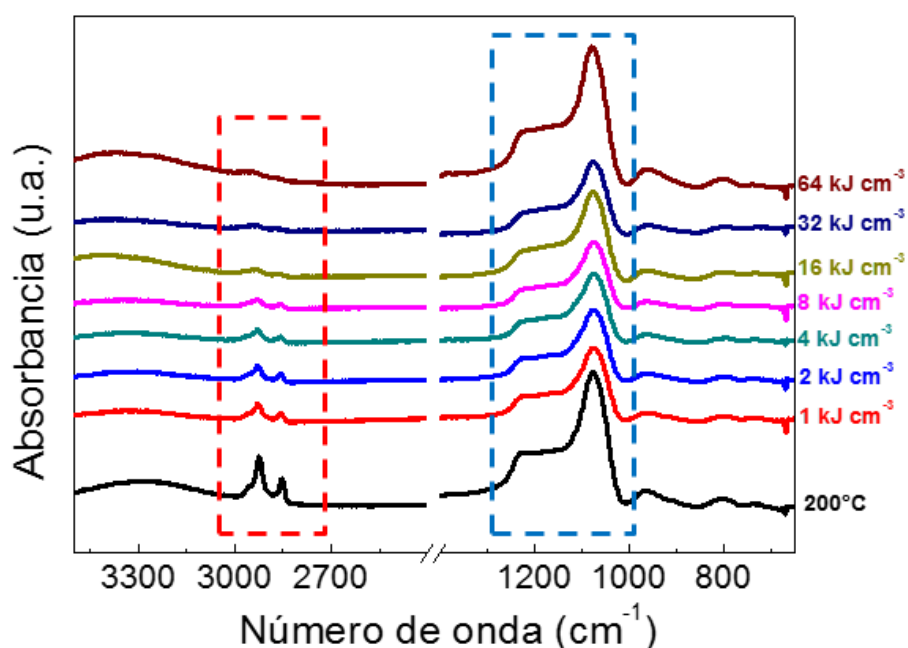
Sistema	E <sub>IT</sub> (GPa)	H <sub>IT</sub> (GPa)
estabilizado a 200°C	N / A	$0,4 \pm 0,1$
calcinado a 350°C	$14 \pm 1$	$0,8 \pm 0,1$
dosis 1-32 kJ cm <sup>-3</sup> (promedio)	$5 \pm 1$	$0,8 \pm 0,3$
dosis 64 kJ cm <sup>-3</sup>	$12 \pm 2$	$1,2 \pm 0,2$

**Tabla 3.10:** Módulo de indentación y dureza en función de la dosis de irradiación y el tratamiento térmico para películas del sistema SB.

Los valores de E obtenidos para bajas dosis se explican por la poca consolidación del óxido y la presencia de surfactante (como se evidenciaron en los espectros FTIR de la Figura 3.46). Recién para la dosis máxima empleada, se obtiene un óxido bien consolidado y con una cantidad mínima de surfactante. En este caso, la presencia de surfactante a bajas dosis forma un material híbrido, lo cual permite explicar las buenas propiedades mecánicas en este sistema a pesar de la pobre consolidación del óxido. Además, se debe considerar que la poca contracción que sufre este sistema al ser irradiado (comparada con los sistemas tratados térmicamente) genera una película con una estructura poco distorsionada, menos defectuosa, con menos grietas e imperfecciones superficiales. Este hecho favorece la obtención de un material con relativamente alta dureza aún a bajas dosis.

### 3.6.2 Sistema SC

El sistema SC irradiado se evaluó de manera similar al SB. Los espectros FTIR medidos para las muestras SC se muestran en la Figura 3.52. Los mismos corresponden a los que se obtienen típicamente en óxidos sintetizados por el método sol-gel y tratados térmicamente [62, 63].

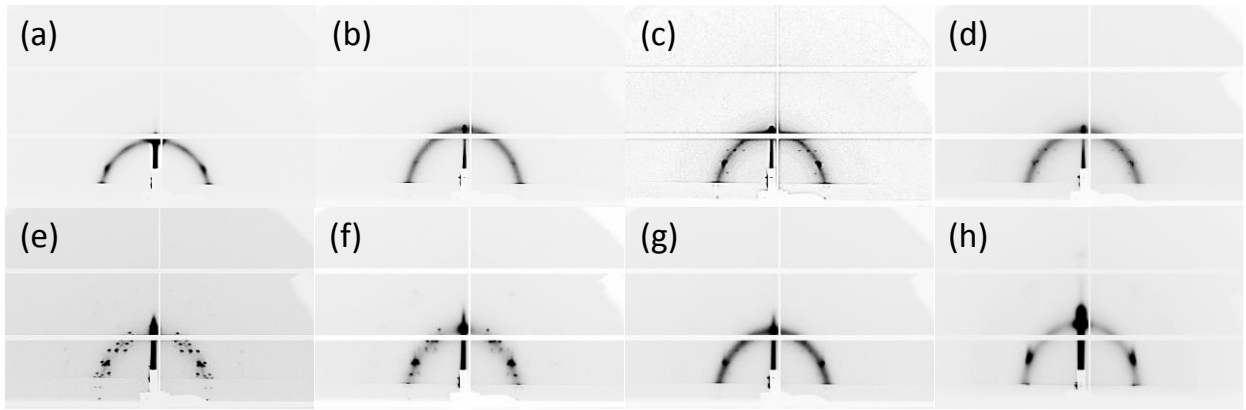


**Figura 3.52:** Espectros FTIR medidos en las muestras SC. En el recuadro rojo se muestran bandas correspondientes al surfactante y en el azul las bandas del óxido de silicio. Se muestra un film sin irradiar, tratado térmicamente a 200°C con fines comparativos.

En general, se observa una mayor consolidación del óxido a altas dosis (presencia de bandas Si-O-Si en la región 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) y la degradación del surfactante al aumentar la dosis (disminución de las bandas C-H en  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ ) aunque quedan residuos del mismo [63].

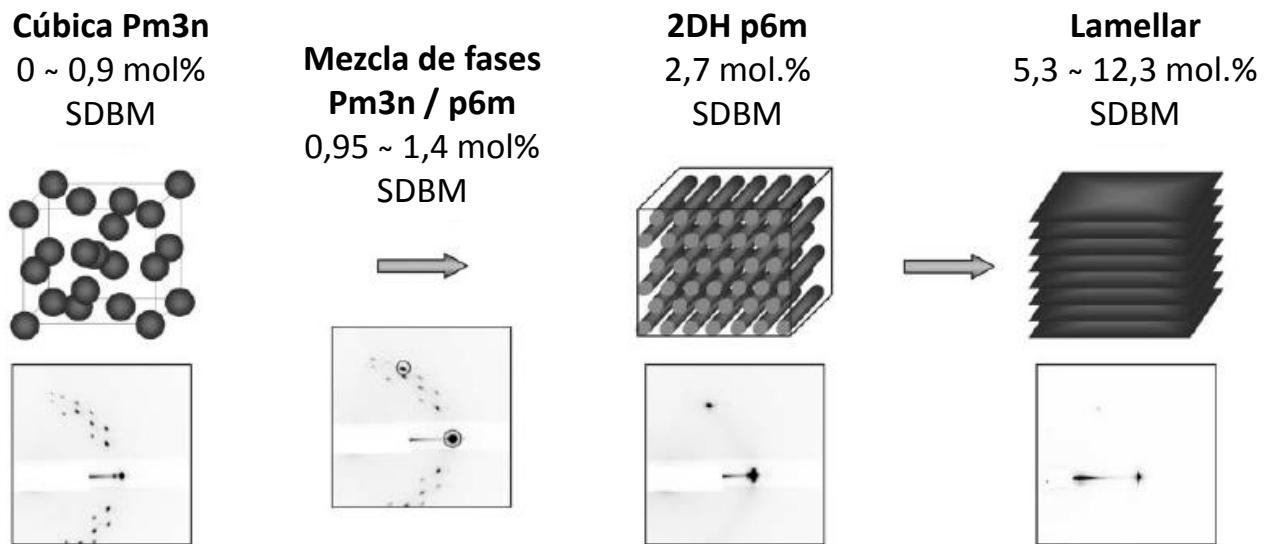
La porosidad accesible de la película con la dosis más alta fue medida mediante las técnicas de PEA y XRR y los valores obtenidos para el volumen poroso son 15%, logrando buen acuerdo por ambas técnicas. Esta baja porosidad se explica al considerar que hay un remanente del agente moldeante que permanece dentro de los poros (como se observó por FTIR), que los ocluye parcialmente. La estructura del arreglo de poros y su contracción se pueden obtener a partir de los patrones de GI-SAXS de la Figura 3.53.





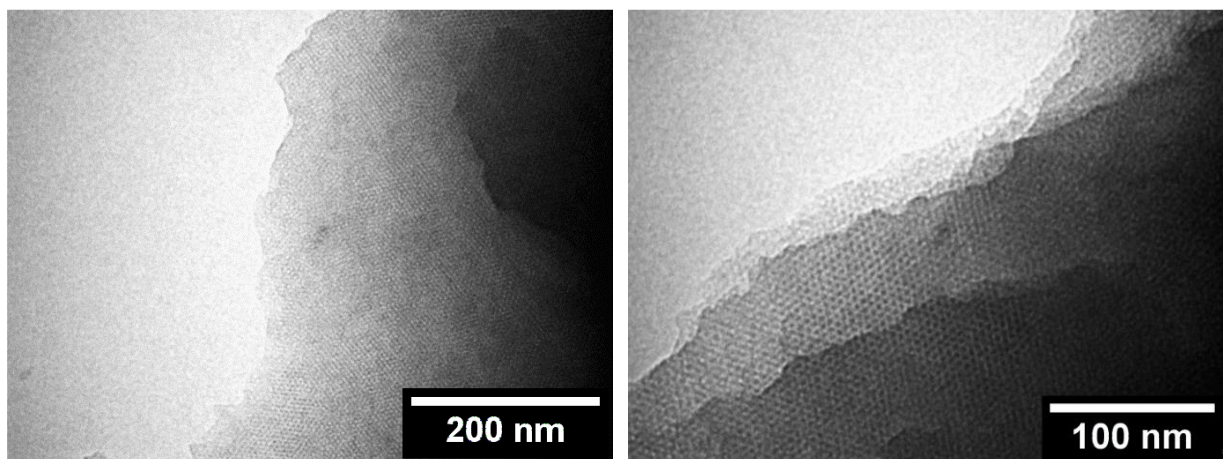
**Figura 3.53:** Patrones GI-SAXS de muestras de SC tratadas a 200°C 30 minutos (a) o irradiadas con diferentes dosis: (b) 1, (c) 2, (d) 4, (e) 8, (f) 16, (g) 32 y (h) 64 kJ cm<sup>-3</sup>.

En este sistema se observa la presencia de la estructura cúbica Pm3n. En algunos patrones de GI-SAXS como en 3.53 (e) y (f) se distinguen puntos correspondientes a una mezcla de fases Pm3n y p6m. Estas fases son similares, se encuentran muy cerca en el diagrama de la Figura 3.25 [33, 64]. Las transiciones entre las fases Pm3n y p6m fueron descritas por Nicole y colaboradores, quienes publicaron un trabajo en el que detallan los cambios que se producen en films de SC con *s* fija (0,14) a medida que se agrega trietil dibenzoilmetano. En la Figura 3.54 se muestran estas transiciones de fases reportadas [65, 66].



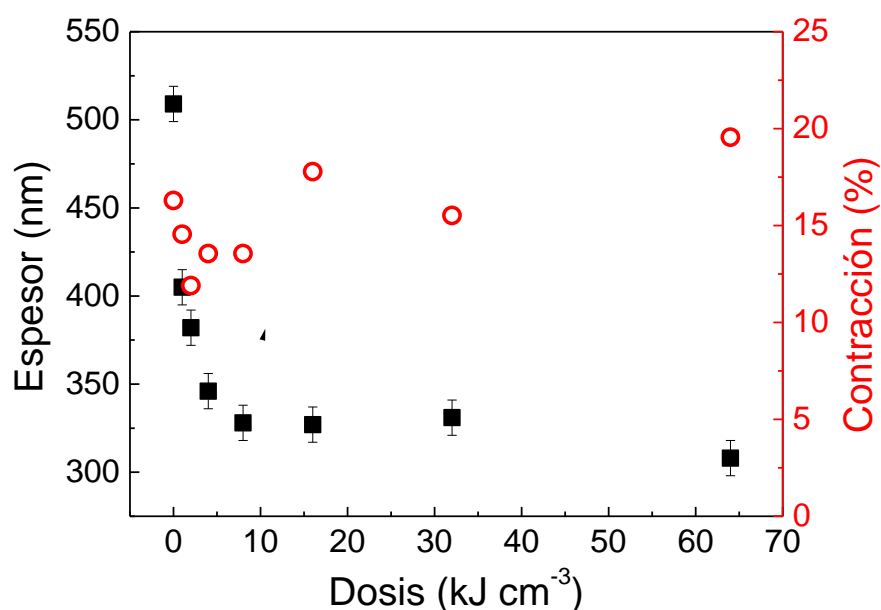
**Figura 3.54:** Transiciones de fases observadas en films sistema SC con el agregado trietil dibenzoilmetano (SDBM), adaptadas de la ref. [66]

La estructura Pm3n fue observada en el sistema SC (dosis 64) como se evidencia en las micrografías TEM de la Figura 3.55.



**Figura 3.55:** Micrografías de TEM del sistema SC irradiado con RX de alta energía (dosis 64).

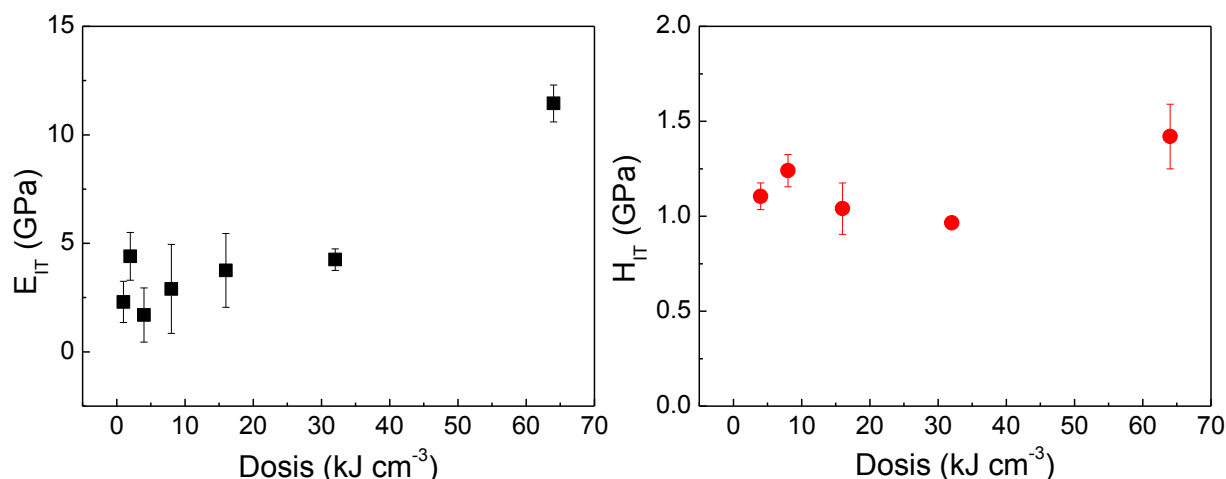
Se midieron los espesores de las películas sintetizadas y se calcularon las contracciones del arreglo poroso en la dirección perpendicular al sustrato a partir de los patrones de GI-SAXS. En la Figura 3.56 se muestran estos resultados de espesor y contracción para las diferentes dosis.



**Figura 3.56:** Espesor y contracción en función de la dosis de irradiación para el sistema SC.

Se puede observar que el espesor de las películas disminuyó desde los 400 nm hasta los 300 nm y la contracción uniaxial se mantuvo constante. Estas contracciones son inferiores a las que se obtienen en muestras del sistema SC calcinadas a 350°C en un 10% aproximadamente. Es decir, en este sistema también se obtienen menores contracciones que las medidas en muestras calcinadas.

Una vez caracterizado el sistema estructuralmente, se realizaron ensayos de NI para medir las propiedades mecánicas. En la Figura 3.57 se grafican el módulo de indentación y la dureza en función de la dosis aplicada.



**Figura 3.57:** Módulo elástico y dureza medidos por NI en función de la dosis aplicada para el sistema SC irradiado.

Se observa que los valores de módulo de la dosis más alta son coincidentes con los obtenidos en muestras tratadas térmicamente a 350°C. Para las dosis menores, los valores de módulo no superan los 5 GPa. En relación a la dureza, no fue posible obtener valores en las dos primeras dosis porque los films no estaban suficientemente consolidados, pero en dosis intermedias se obtienen valores comparables a los de las muestras calcinadas a 350°C. La muestra con mayor dosis (64 kJ cm<sup>-2</sup>) evidenció una dureza mayor a la de una muestra calcinada. En la Tabla 3.11 figuran los valores para los distintos sistemas a fin de establecer la comparación entre los mismos.

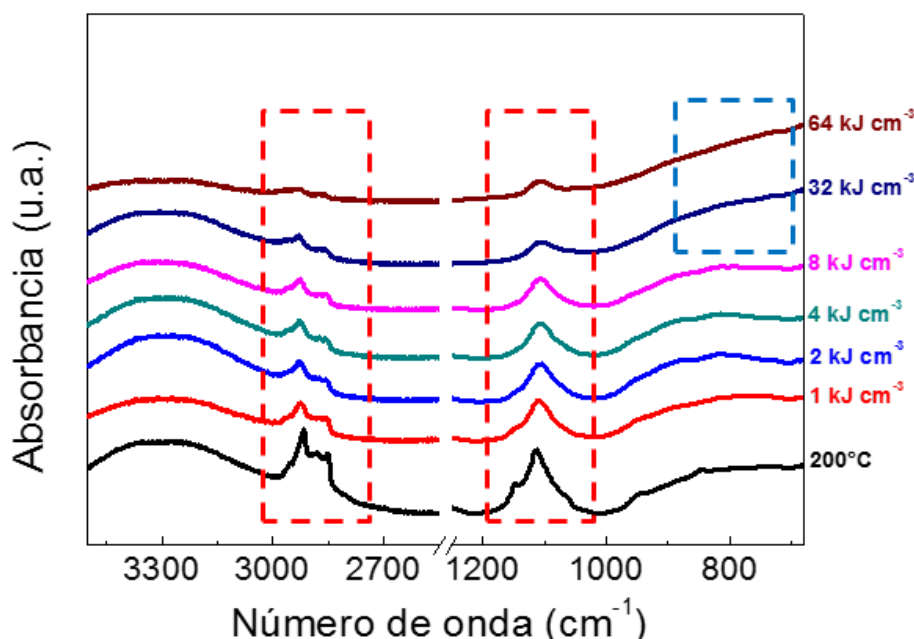
Sistema	E <sub>IT</sub> (GPa)	H <sub>IT</sub> (GPa)
estabilizado a 200°C	3 ± 1	0,5 ± 0,2
calcinado a 350°C	12 ± 3	1,1 ± 0,1
dosis 1-32 kJ cm <sup>-3</sup> (promedio)	3 ± 1	1,1 ± 0,2
dosis 64 kJ cm <sup>-3</sup>	11 ± 1	1,4 ± 0,2

**Tabla 3.11:** Módulo de indentación y dureza en función de la dosis de irradiación y el tratamiento térmico para películas del sistema SC.

En conclusión, este sistema se comporta de manera similar al SB, obteniéndose bajos valores de E debido a la poca consolidación del óxido y a la presencia de surfactante a bajas dosis y una dureza alta aún a baja dosis. Los altos valores de dureza posiblemente se deban a la presencia de surfactante remanente, a la perfección de la superficie y a la escasa distorsión generada en el arreglo de poros debido la consolidación con RX. Por último, se observan diferencias en la contracción en comparación con el sistema SB, posiblemente debidas a la estructura del arreglo de poros.

### 3.6.3 Sistema TB

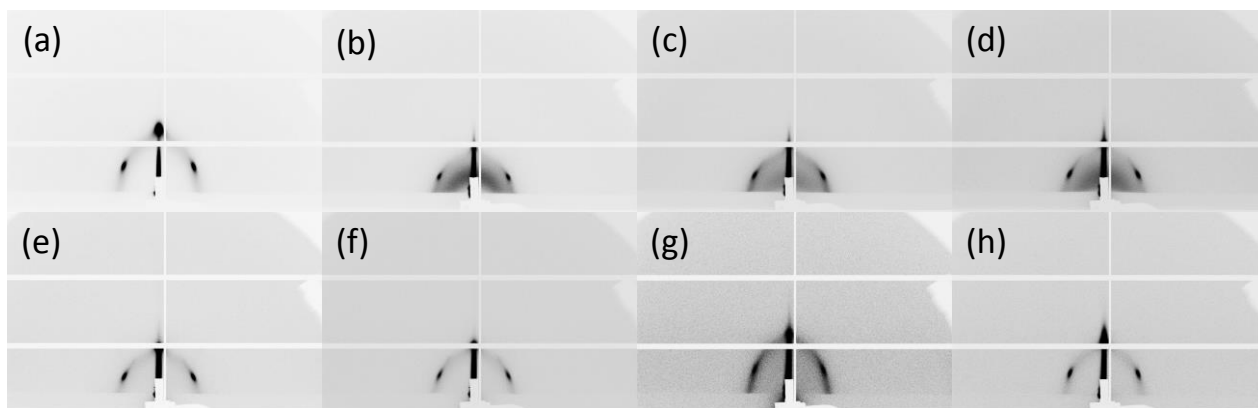
A diferencia de los sistemas de  $\text{SiO}_2$ , las muestras del sistema TB mostraron un comportamiento distinto en cuanto a la formación del óxido. En la Figura 3.58 se presentan los espectros FTIR para este sistema irradiado con diferentes dosis.



**Figura 3.58:** Espectros FTIR medidos en las muestras TB. En el recuadro azul se muestran bandas correspondientes al óxido de titanio y en el rojo las del surfactante. La muestra tratada térmicamente a 200°C se grafica con fines comparativos.

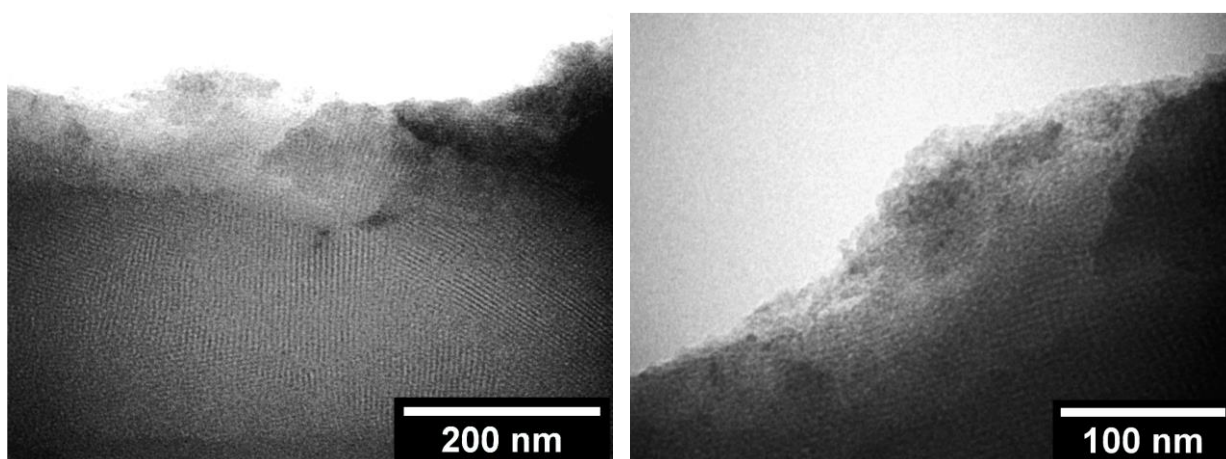
Las bandas de baja frecuencia en el rango entre 900 y 400  $\text{cm}^{-1}$  (recuadro con guiones azules) corresponden a los enlaces Ti-O-Ti, vinculados a la consolidación del óxido para las dosis 32 y 64  $\text{kJ cm}^{-3}$  [67]. La disminución de la intensidad de las bandas entre 3000 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1200 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  (recuadros con guiones rojos) está relacionada con la degradación del surfactante.

El sistema de poros de TB irradiado presenta una estructura del tipo  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  que se puede observar en los patrones de GI-SAXS de la Fig. 3.59. Esta estructura es la misma que se obtiene en sistemas calcinados.



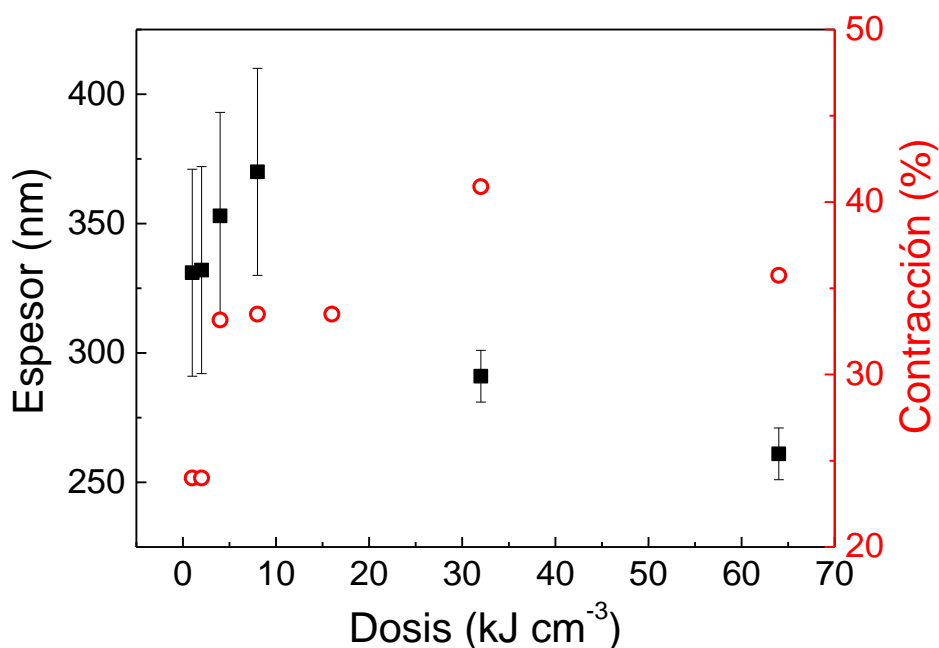
**Figura 3.59.** Patrones GI-SAXS de muestras de TB tratadas a 200°C 30 minutos (a) o irradiadas con diferentes dosis: (b) 1, (c) 2, (d) 4, (e) 8, (f) 16, (g) 32 y (h) 64  $\text{kJ cm}^{-3}$ .

El sistema poroso de los films TB irradiados fue observado con TEM para caracterizar la estructura del arreglo de poros. Las imágenes obtenidas para la dosis 64 se puede apreciar en la Figura 3.60.



**Figura 3.60:** Imágenes de TEM del sistema TB irradiado.

A partir de los patrones de GI-SAXS se calcularon las contracciones de los planos de poros paralelos al sustrato. Los resultados se muestran en la Figura 3.61. También se midió el cambio del espesor en función de la dosis. Estos datos se presentan en el mismo gráfico.



**Figura 3.61.** Espesor y contracción en función de la dosis de irradiación para películas del sistema TB.

Se puede apreciar que los valores de espesor para las dosis más bajas muestran una gran dispersión, con una tendencia en aumento. Estos valores pueden deberse a que los films son muy blandos, poco consolidados poseen surfactante y resulta difícil ajustar las medidas elipsométricas considerando solo  $\text{TiO}_2$  poroso. Para dosis más altas se observa una disminución gradual del espesor desde  $\approx 350$  nm hasta  $\approx 250$  nm con el aumento de la dosis. Por otro lado, las contracciones máximas alcanzadas oscilan entre 35 y 40%, menores a las obtenidas en muestras del mismo sistema calcinadas a  $350^\circ\text{C}$  que presentaron contracciones entre 50 y 60% (ver Figura 3.33).

Se determinaron las propiedades mecánicas de las películas de TB de las dosis 32 y  $64 \text{ kJ cm}^{-3}$  para las películas correspondientes a las dosis menores no se pudo realizar un ajuste de los valores obtenidos por ser muestras muy poco consolidadas, como se observó en los espectros FTIR de la Figura 3.57. En la Tabla 3.12 se detallan los valores de E y H obtenidos.

Sistema	$E_{IT}$ (GPa)	$H_{IT}$ (GPa)
dosis $32 \text{ kJ cm}^{-3}$	$4 \pm 2$	$0,9 \pm 0,2$
dosis $64 \text{ kJ cm}^{-3}$	$9 \pm 1$	$0,7 \pm 0,1$
calcinado a $350^\circ\text{C}$	$48 \pm 3$	$1,5 \pm 0,5$

**Tabla 3.12:** Módulo de indentación y dureza en función de la dosis de irradiación y el tratamiento térmico para películas del sistema TB.

El módulo elástico evidenció un aumento en las dos muestras medidas. Los valores de E y H de estos films irradiados son menores a los que se obtienen en muestras consolidadas

térmicamente a 300-350°C, lo cual debe estar relacionado al grado de consolidación del TiO<sub>2</sub>. Si se comparan los espectros FTIR de los sistemas SB y SC con los del sistema TB, se puede apreciar que la consolidación del SiO<sub>2</sub> se produce desde las dosis más bajas, mientras que en el sistema TB recién las dosis de 32 y 64 kJ cm<sup>-3</sup> presentan bandas típicas de un óxido consolidado. El valor del módulo de indentación obtenido para la dosis máxima es cinco veces menor que el módulo de una muestra calcinada, según se puede ver en la Tabla 3.12. Por lo tanto, se planea continuar este estudio irradiando nuevas muestras con dosis más altas para ver si se pueden alcanzar valores de módulo comparables a las tratadas con temperatura y durezas aún mayores.

### 3.7 Conclusiones

En este capítulo se presentó el estudio de la evolución de los parámetros estructurales y las propiedades mecánicas de recubrimientos nanoestructurados “modelo”: PDM de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> moldeadas con distintos surfactantes y consolidadas mediante tratamientos térmicos y RX de alta energía. El comportamiento mecánico de las PDM fue evaluado según las variables principales: volumen poroso, diámetro de poro, espesor de pared, cristalinidad y grado de consolidación del óxido.

El efecto del volumen poroso en E y H se observó en todos los sistemas estudiados. En sistemas con surfactantes poliméricos (SB y TB), en donde la porosidad accesible aumenta con el incremento de *s*, se obtuvo una disminución de E con el aumento del volumen poroso. Las paredes son microporosas por el tipo de surfactante y, por ende, al aumentar *s* el E de la pared disminuye. En sistemas con surfactante iónico (sistema SC) se pudo visualizar que la mesoporosidad accesible permanece casi constante con el aumento de *s*. Esto puede deberse a la presencia de residuos carbonosos resultantes de la calcinación del surfactante que quedan ocluidos y conducen a una disminución del E cuando aumenta *s*.

En relación a la influencia del diámetro de poro y el espesor de pared, no se observaron variaciones en las propiedades mecánicas con la misma estructura de arreglo de poros y distinto tamaño de poro y distancia interporo. Estos estudios se realizaron en los sistemas TB y TF que presentan una estructura cúbica  $1\text{m}\bar{3}\text{m}$ , diámetros de poro de 4 y 8 nm, espesor de pared de 3 y 6 nm, respectivamente.

El efecto del tratamiento térmico se estudió en el sistema TB para dos tipos de sustrato: vidrio y silicio. En ambos casos, se encontró que E aumenta al consolidar el óxido y disminuir la microporosidad de las paredes por difusión de materia. En el caso del sustrato de Si, al

aumentar la temperatura cristaliza la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (que tiene mayor E que el amorfo) y se observa que el E aumenta debido al incremento del porcentaje de anatasa en el film. Para el caso de PDM depositadas sobre vidrio, al aumentar la temperatura se determinó que para el intervalo entre 325 y 350°C, E empieza a disminuir hasta alcanzar una meseta a 400°C. Esto se debe a la difusión de iones de  $\text{Na}^+$  desde el sustrato de vidrio hacia la estructura de  $\text{TiO}_2$  formando enlaces más débiles. De la comparación de los resultados obtenidos para ambos sustratos se concluye que hay rangos óptimos de tratamiento térmico para maximizar el valor de E para muestras sobre vidrio y silicio.

En cuanto a los estudios tribológicos, en las monocapas de TB los ensayos presentan rayas con deformación plástica y no fue posible determinar una carga crítica porque no hubo delaminación o fracturas. A medida que aumenta la relación  $s$ , se incrementa el apilamiento lateral de la raya, es decir, el film es más plástico, y esto puede estar relacionado con el aumento de la porosidad. En las multicapas de TB tratadas térmicamente se pudo calcular la carga crítica de fractura que mostró una tendencia a disminuir con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico; esta fragilización del material puede deberse a una mayor contracción, lo cual induce un deterioro de la estructura porosa, y un aumento de los defectos superficiales y en volumen.

Finalmente, se estudiaron los efectos de los RX de alta energía en la consolidación de las películas delgadas. Se observó que los sistemas de  $\text{SiO}_2$  se consolidan con dosis más bajas que los de  $\text{TiO}_2$ . Esta diferencia puede estar relacionada con factores como los componentes del sol inicial y las diferentes absorciones a los RX de los óxidos que se forman. En los sistemas SB y SC las contracciones que las películas sufren al ser irradiadas con RX son casi la mitad que las observadas en muestras calcinadas y quedan restos de surfactante aún a altas dosis. Las propiedades mecánicas medidas en sistemas que han recibido la dosis más alta son comparables a las que se obtienen en muestras calcinadas. En el sistema TB, se obtuvieron películas totalmente consolidadas para las dosis más altas (32 y 64  $\text{kJ cm}^{-3}$ ). Los valores de E y H medidos en estas muestras fueron menores a los obtenidos en películas de TB calcinadas. En todos los sistemas, se observó que para las muestras irradiadas a dosis bajas los valores de E y H son menores a los obtenidos para muestras calcinadas, lo cual está relacionado a una pobre consolidación del óxido y a la presencia de surfactante remanente. Para la dosis más alta, se obtuvieron valores de E comparables a los de muestras calcinadas y la dureza evidenció un aumento atribuido a la menor contracción sufrida por las muestras, lo cual implica una menor cantidad de defectos. Estos datos obtenidos son fundamentales para el diseño de los experimentos de irradiación para obtener patrones en films mesoporosos.



### 3.8 Referencias

- [1] G.J.A.A. Soler-Illia, P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, D. Grosso, C. Boissiere, *Nanoscale*, **4** (2012) 2549.
- [2] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chemistry of Materials*, **20** (2008) 682.
- [3] P. Innocenzi, L. Malfatti, *Chemical Society reviews*, **42** (2013) 4198.
- [4] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, 3rd Edition ed., Springer, 2011.
- [5] C. Murray, C. Flannery, I. Streiter, S.E. Schulz, M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, C. Himcinschi, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, T. Gessner, *Microelectronic Engineering*, **60** (2002) 133.
- [6] H. Fan, C. Hartshorn, T. Buchheit, D. Tallant, R. Assink, R. Simpson, D.J. Kissel, D.J. Lacks, S. Torquato, C.J. Brinker, *Nat Mater*, **6** (2007) 418.
- [7] E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, **18** (2006) 6152.
- [8] T. Rahman, R. Liu, E. Ortel, R. Kraehnert, A. Antoniou, *Applied Physics Letters*, **104** (2014).
- [9] D. Grosso, G.J.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P.A. Albouy, C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, **15** (2003) 4562.
- [10] C.B. Carter, Norton, M. Grant, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer New York, 2013.
- [11] E. Craven, S. Besson, M. Klotz, T. Gacoin, J.-P. Boilot, E. Barthel, *How can nanoparticles change the mechanical resistance of ordered mesoporous thin films ?*, in: R.R.W.-S.A.C.W.L. Sang-Eon Park, C. Jong-San (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2003, pp. 535-538.
- [12] A.P. Bathija, Tesis de doctorado: Geophysics, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 2009.
- [13] R. Saha, W.D. Nix, *Acta Materialia*, **50** (2002) 23.
- [14] F. Guillemot, a. Brunet-Bruneau, E. Bourgeat-Lami, T. Gacoin, E. Barthel, J.P. Boilot, *Chemistry of Materials*, **22** (2010) 2822.
- [15] G.Z. Voyiadjis, R. Peters, *Acta Mechanica*, **211** (2010) 131.
- [16] M.C. Fuertes, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General San Martín, Instituto Sabato, 2009, pp. 208.
- [17] R. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [18] K. Vanstreels, C. Wu, P. Verdonck, M.R. Baklanov, *Applied Physics Letters*, **101** (2012).
- [19] K. Vanstreels, C. Wu, M. Gonzalez, D. Schneider, D. Gidley, P. Verdonck, M.R. Baklanov, *Langmuir*, **29** (2013) 12025.
- [20] F. Guillemot, Tesis de doctorado, Ecole Polytechnique X, 2010.
- [21] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **21** (2005) 12362.
- [22] C.M. Flannery, C. Murray, I. Streiter, S.E. Schulz, *Thin Solid Films*, **388** (2001) 1.
- [23] M.C. Fuertes, M.P. Barrera, J. Plá, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 4853.
- [24] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Gulf Professional Publishing, 1990.
- [25] P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E.F. Vansant, *The Journal of Physical Chemistry B*, **106** (2002) 9027.
- [26] Z. Zhang, I. Melián-Cabrera, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 28689.
- [27] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 8723.
- [28] C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chemistry of Materials*, **15** (2003) 3739.
- [29] R. Guillet-Nicolas, F. Bérubé, M. Thommes, M.T. Janicke, F. Kleitz, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121** (2017) 24505.
- [30] B.D. Vogt, R.A. Pai, H.-J. Lee, R.C. Hedden, C.L. Soles, W.-I. Wu, E.K. Lin, B.J. Bauer, J.J. Watkins, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) 1398.
- [31] I.L. Violi, M.D. Perez, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4** (2012) 4320.
- [32] L.J.G.a.M.F. Ashby, *Cellular solids. Structure and properties*, Second ed., Cambridge University Press, 1997.

- [33] D. Grosso, F. Cagnol, G.J.d.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, a. Brunet-Bruneau, a. Bourgeois, C. Sanchez, *Advanced Functional Materials*, **14** (2004) 309.
- [34] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chemistry of Materials*, **13** (2001) 3169.
- [35] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **62** (1940) 1723.
- [36] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry*, **57** (1985) 603.
- [37] E.L. Crepaldi, G.J.D.a.a. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *Journal of the American Chemical Society*, **125** (2003) 9770.
- [38] S. Das, Q. Wu, R.K. Garlapalli, S. Nagpure, J. Strzalka, Z. Jiang, S.E. Rankin, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2013) 968.
- [39] Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G.J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, **16** (2006) 77.
- [40] E. Gonzalez Solveyra, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, P.C. Angelomé, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121** (2017) 3623.
- [41] J.D. Bass, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, *Journal of the American Chemical Society*, **130** (2008) 7882.
- [42] B.L. Kirsch, E.K. Richman, A.E. Riley, S.H. Tolbert, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004) 12698.
- [43] P.C. Angelomé, L. Andrini, M.E. Calvo, (2007) 10886.
- [44] D. Carboni, D. Marongiu, P. Rassu, A. Pinna, H. Amenitsch, M. Casula, A. Marcelli, G. Cibir, P. Falcaro, L. Malfatti, P. Innocenzi, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 12000.
- [45] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy*, **7** (1978) 321.
- [46] W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, *Applied Physics A*, **66** (1998) 621.
- [47] S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37** (2006) 1416.
- [48] C.J. Doss, R. Zallen, *Physical Review B*, **48** (1993) 15626.
- [49] S.Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chopra, G.A. Ozin, *Small*, **1** (2005) 226.
- [50] H. Yaghoubi, N. Taghavinia, E.K. Alamdari, A.A. Volinsky, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2** (2010) 2629.
- [51] R.W. Siegel, *Nanostructured Materials*, **3** (1993) 1.
- [52] *Nanophase Materials. Synthesis - Properties - Applications*, Springer, Berlin, 1994.
- [53] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature*, **330** (1987) 556.
- [54] M.J. Mayo, R.W. Siegel, Y.X. Liao, W.D. Nix, *Journal of Materials Research*, **7** (1992) 973.
- [55] M.J. Mayo, R.W. Siegel, A. Narayanasamy, W.D. Nix, *Journal of Materials Research*, **5** (1990) 1073.
- [56] B.N. Lucas, W.C. Oliver, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30** (1999) 601.
- [57] M.J. Mayo, W.D. Nix, *Acta Metallurgica*, **36** (1988) 2183.
- [58] V. Maier, K. Durst, J. Mueller, B. Backes, H.W. Höppel, M. Göken, *Journal of Materials Research*, **26** (2011) 1421.
- [59] V. Maier, B. Merle, M. Göken, K. Durst, *Journal of Materials Research*, **28** (2013) 1177.
- [60] H. Xie, N. Li, B. Liu, J. Yang, X. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry C*, **120** (2016) 10390.
- [61] B. Marmiroli, H. Amenitsch, *European Biophysics Journal*, **41** (2012) 851.
- [62] P. Innocenzi, L. Malfatti, B. Marmiroli, P. Falcaro, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **70** (2014) 236.
- [63] P. Falcaro, S. Costacurta, G. Mattei, H. Amenitsch, A. Marcelli, M.C. Guidi, M. Piccinini, A. Nucara, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Innocenzi, *Journal of the American Chemical Society*, **127** (2005) 3838.
- [64] A. Gibaud, S. Dourdain, O. Gang, B.M. Ocko, *Physical Review B*, **70** (2004) 161403.
- [65] L. Nicole, C. Boissiere, D. Grosso, P. Hesemann, J. Moreau, C. Sanchez, *Chemical Communications*, (2004) 2312.
- [66] L. Nicole, C. Boissiere, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, **15** (2005) 3598.
- [67] G.J.d.A.A. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, **14** (2002) 750.

#### 4. OTROS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS

*“Todo ser humano debería ser capaz de cambiar unos pañales, planear una invasión, desollar un cerdo, gobernar un buque, escribir un soneto, proyectar un edificio, hacer un balance, levantar una pared, poner un hueso en su sitio, auxiliar a un moribundo, recibir órdenes, dar órdenes, cooperar, actuar solo, resolver ecuaciones, analizar un problema nuevo, estercolar, programar una computadora, cocinar un plato sabroso, combatir con eficacia, morir con gallardía. La especialización es para los insectos.”*

Tiempo para amar – Robert Heinlein

## 4.1 Introducción

Sobre la base del conocimiento adquirido en la determinación de propiedades mecánicas de películas de óxidos mesoporosos, se desarrollaron los métodos para ensayar otro tipo de materiales nanoestructurados con aplicaciones en óptica, catálisis, industria nuclear y aeroespacial, generación de energía, dispositivos electrónicos y medicina. En esta tesis, se estudiaron las propiedades mecánicas recubrimientos de aluminio anodizado, anodizado con sellado, recubrimientos de níquel anodizado sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, nanocables de plata embebidos en matrices poliméricas y polímeros de coordinación de iterbio, indio y bismuto.

Dentro del marco de los tratamientos superficiales, los recubrimientos de aluminio anodizado son utilizados como capas protectoras en la industria aeroespacial, envases y arquitectura debido a su mayor dureza y resistencia al desgaste [1, 2]. En el ámbito de la industria nuclear, existen desarrollos tecnológicos que utilizan al óxido de aluminio como material detector para la medición de la dosis de radiación. En el área de medicina, la alúmina se usa en odontología como alternativa al bicarbonato de sodio para pacientes que tienen presión arterial alta, así como en medicina para el reemplazo de cadera [3]. Los estudios que se presentan en este trabajo fueron realizados en un conjunto de muestras de aluminio anodizado (AAO). Las muestras fueron producidas por el grupo del Dr. Ernesto A. Calvo (INQUIMAE-UBA) mediante un procedimiento electroquímico a partir de sustratos de aluminio.

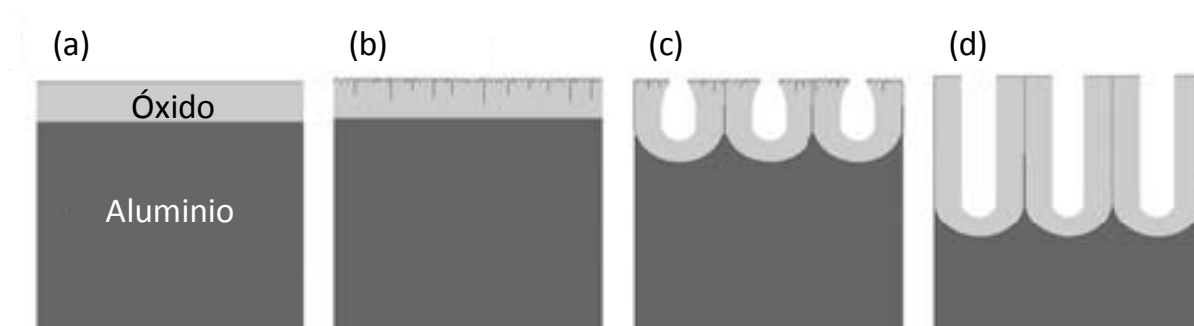
Con el advenimiento de las energías renovables y la necesidad de nuevas formas de almacenamiento y transporte de vectores energéticos, la explotación de las reacciones para la generación de hidrógeno ha ganado renovado interés [4]. El desarrollo de electrodos híbridos a base de níquel ganó mayor atención ya que tienen propiedades particulares por la combinación de distintos materiales [5]. En este sentido, el Dr. Esteban A. Franceschini (UNC) sintetizó y caracterizó estructuralmente muestras de recubrimientos de níquel-Watts poroso sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, materiales compuestos de Ni con nanopartículas densas y mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ .

Los nanocables de plata (AgNWs) incluidas en matrices poliméricas de polimetilmetacrilato (PMMA) son materiales compuestos que tienen aplicaciones en el desarrollo de electrónica flexible [6-8]. Por este motivo, es fundamental conocer las propiedades mecánicas tanto de los cables aislados y la matriz polimérica como del material compuesto. Las muestras fueron sintetizadas por Eduardo D. Martínez en el Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA).

Finalmente, los polímeros de coordinación (PCs) son materiales híbridos que han sido intensamente estudiados en las últimas décadas y que potencialmente ofrecen aplicaciones en diferentes campos desde óptica [9], adsorción [10], catálisis [11], drug delivery [12] e inhibición bacteriana [13]. Los compuestos utilizados en el presente trabajo fueron sintetizados y caracterizados estructuralmente por el Dr. Germán E. Gomez y son PCs de Yb, In y Bi.

## 4.2 Recubrimientos de alúmina porosa

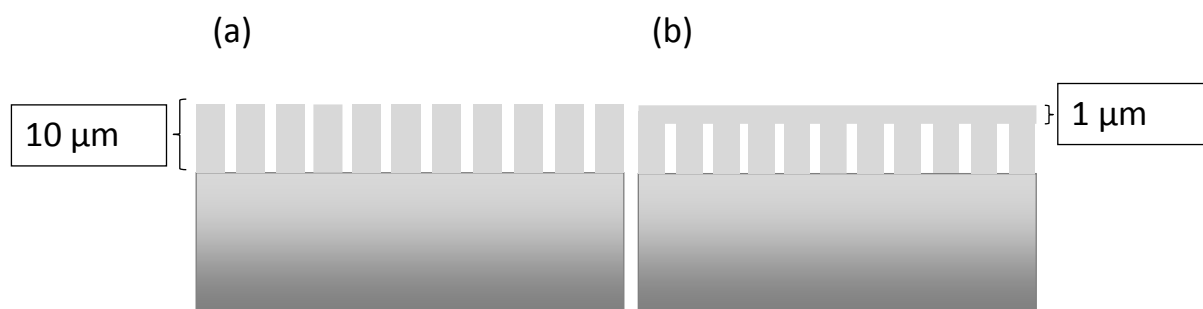
Los recubrimientos de alúmina fueron crecidos mediante anodización y se realizaron controlando el tiempo y la intensidad de corriente aplicada. Algunas de las muestras fueron sometidas a un tratamiento adicional de sellado para cerrar los poros y con otro grupo de muestras se realizó un proceso de electrodeposición de Ni dentro de los poros cilíndricos de alúmina. Cuando una corriente constante se aplica para crecer alúmina porosa, el potencial aumenta linealmente con el tiempo hasta que alcanza un máximo local, entonces disminuye gradualmente hasta el potencial de estado estacionario. Durante el período inicial de la anodización (Figura 4.1.a), el incremento lineal en el potencial está asociado con el crecimiento de la película de óxido de alta resistencia (película barrera) sobre el aluminio. El anodizado posterior (Figura 4.1.b) produce la propagación de caminos individuales (precursores de poros) a través de la película barrera. Al máximo potencial (Figura 4.1.c), se produce la fractura de la dura película barrera y la estructura de poros comienza a formarse. Finalmente, el crecimiento en estado estacionario de los poros de alúmina continúa (Figura 4.1.d) y el potencial permanece casi invariable. Al comienzo del proceso realizado a potencial de anodizado constante, la densidad de corriente disminuye con el tiempo y rápidamente se alcanza un mínimo de densidad de corriente. Un incremento lineal conduce a un máximo local. Después de alcanzar el máximo, la densidad de corriente disminuye levemente y se llega a un estado estacionario de densidad de corriente en la formación del óxido poroso [14].



**Figura 4.1:** Esquema de las etapas del crecimiento anódico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poroso, adaptado de ref. [14].

El espesor de la capa de aluminio anodizado varía linealmente con el tiempo de anodizado, en un período de 10 minutos de anodizado se obtienen espesores de 10 micrones

aproximadamente. En la Figura 4.2 se muestra un esquema de las distintas características morfológicas de las muestras.



**Figura 4.2:** Esquema de los distintos tipos de muestras: (a) anodizado y (b) anodizado con sellado.

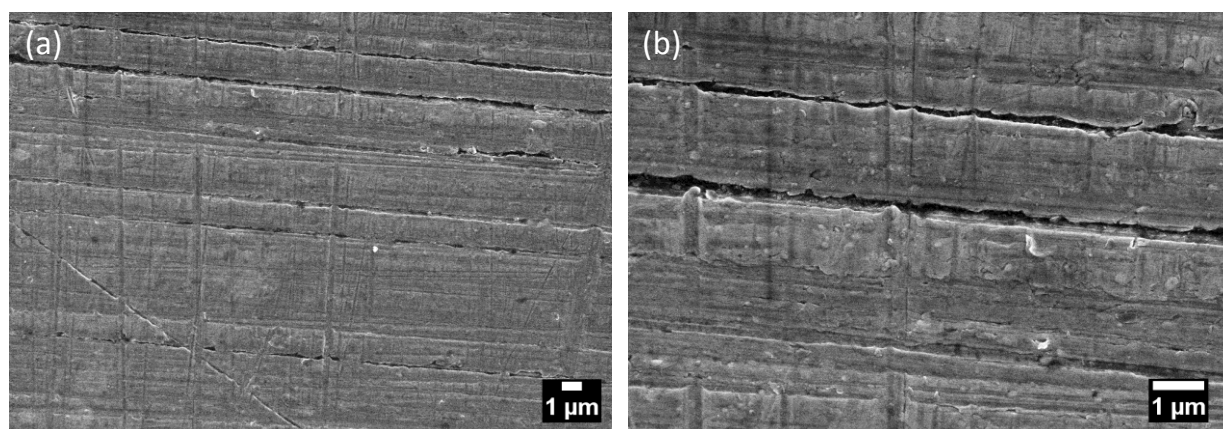
Las muestras con sellado fueron tratadas con agua caliente para cerrar la porosidad en la superficie (Figura 4.2.b). En la Tabla 4.1 se detallan las características de las muestras estudiadas.

Muestra	Descripción
AN_0	Aluminio pulido
AN_10	10 minutos de anodizado
AN_20_SE	20 minutos de anodizado con sellado

**Tabla 4.1:** Resumen de las muestras de aluminio anodizado.

#### 4.2.1 Caracterización estructural

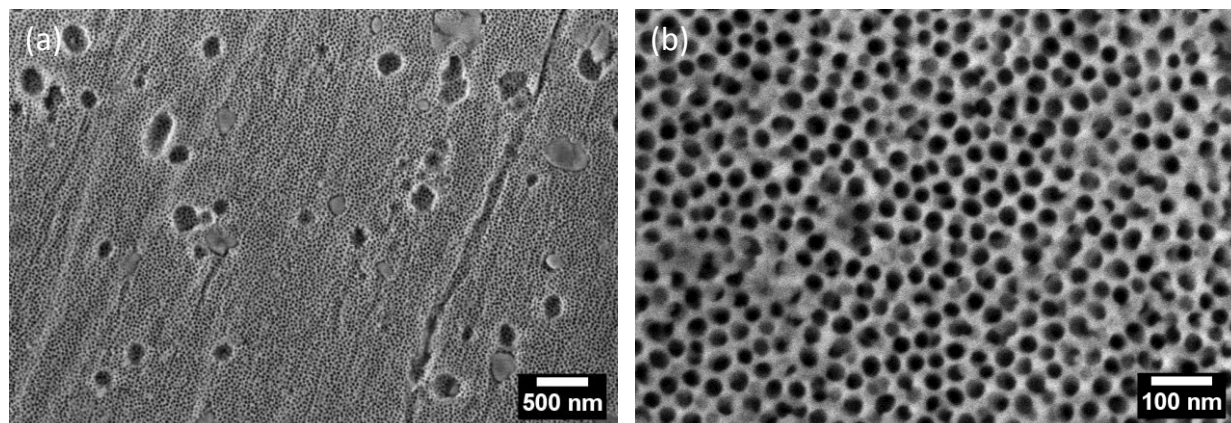
La caracterización por SEM permitió observar las distintas estructuras que se logran con el proceso de anodizado. La muestra de aluminio “bulk” pulido mecánicamente se puede observar en la Figura 4.3.



**Figura 4.3:** Imágenes SEM de la muestra de aluminio pulido mecánicamente.

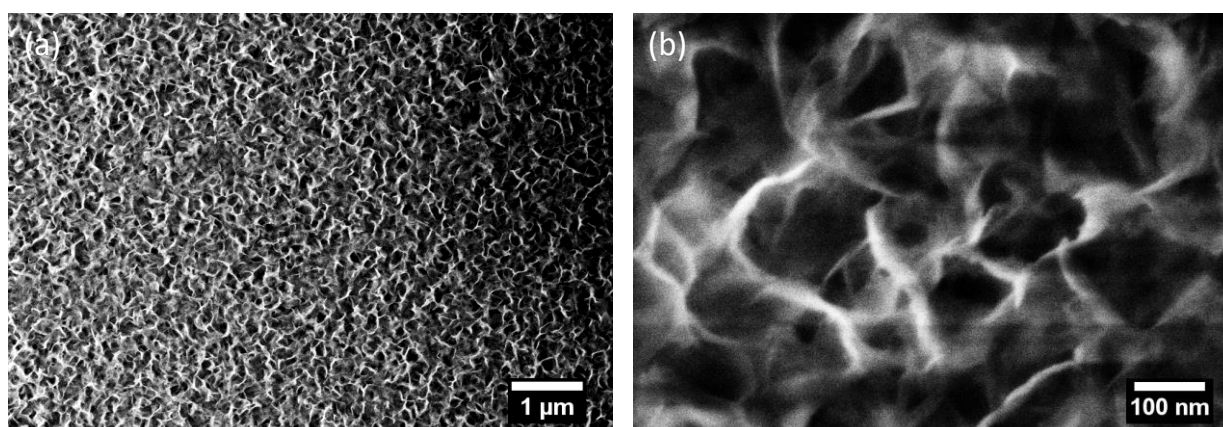
Se puede apreciar que la muestra presenta algunas rayas residuales como consecuencia del pulido mecánico. Esta misma muestra fue utilizada como blanco para los ensayos de nanoindentación antes de medir las muestras anodizadas y utilizando la metodología reportada por Datcheva *et al.* [3], que se describió en el Capítulo 2.

En la Figura 4.4 se exhiben imágenes SEM de una muestra de aluminio anodizado.



**Figura 4.4:** Imágenes SEM de la muestra de aluminio anodizado.

Se puede observar la porosidad expuesta de la muestra anodizada que presenta una estructura de poros desordenada con un diámetro de por de 20 nm. A su vez, en la Figura 4.4.a se aprecian algunos poros más grandes que pueden estar relacionado al proceso de anodizado. El proceso de sellado permite ocluir la porosidad superficial de la alúmina porosa y le confiere a la superficie un mayor ángulo de contacto, convirtiéndola en hidrofóbica. En la Figura 4.5 se pueden apreciar dos imágenes SEM de una muestra anodizada y sellada.

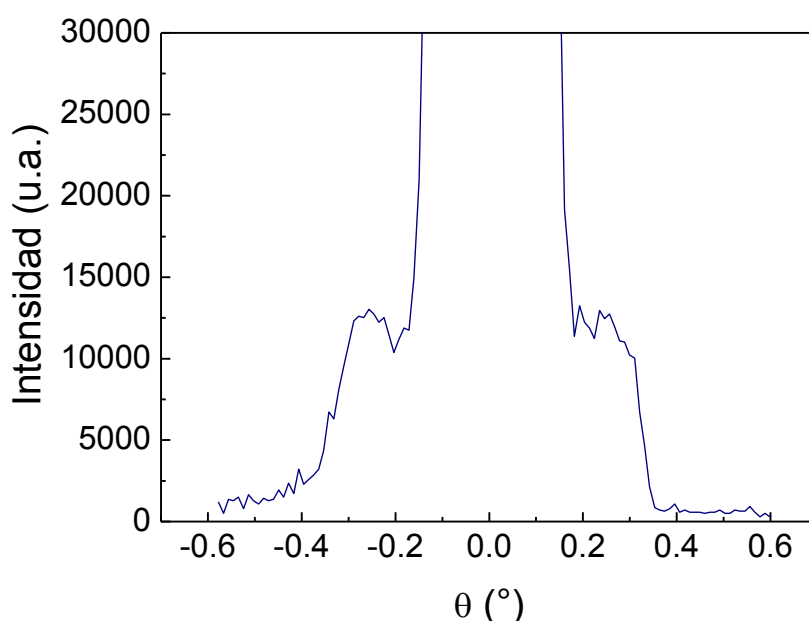


**Figura 4.5:** Imágenes SEM de la muestra de aluminio anodizado con sellado.

En las imágenes de la Figura 4.5 se observa la rugosidad en la superficie que dificulta la individualización de los poros producidos en la etapa de anodizado.

Se realizaron experimentos de reflectometría de RX en las distintas muestras de aluminio anodizado para medir el ángulo crítico a partir del cual se puede calcular el volumen poroso de la muestra. El ángulo crítico ( $\theta_c$ ) medido para la muestra con un anodizado de 10 minutos fue de  $0,145^\circ$  y el volumen poroso calculado para dicha muestra es igual a 40%.

Para calcular la distancia entre los poros se utilizó la técnica de GI-SAXS. Se realizaron experimentos en la línea D10A-XRD2 del laboratorio de luz sincrotrón LNLS Brasil ( $\lambda=0,15498$  nm). En la Figura 4.6 se pueden ver los diagramas GI-SAXS de la muestra de aluminio anodizado por 10 minutos.



**Figura 4.6:** (a) Patrón de GISAXS y (b) gráfico de intensidad en función de  $\theta$  de la muestra de aluminio anodizado por 10 minutos.

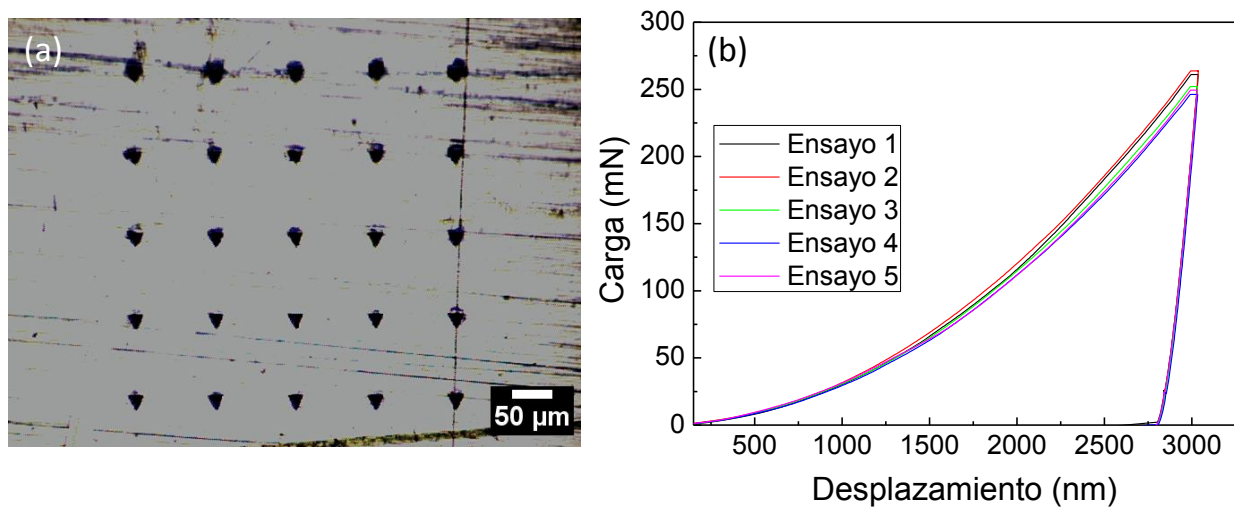
A partir de los datos obtenidos en el experimento de GI-SAXS, y siguiendo la metodología propuesta por Buttard *et al.* [15], se calculó la distancia entre los centros de poro cuyo valor fue de 36 nm.

#### 4.2.2 Determinación de las propiedades mecánicas

Se realizaron ensayos de nanoindentación para evaluar las propiedades mecánicas de los recubrimientos de aluminio anodizado. En primer lugar, se llevó a cabo un experimento con control por desplazamiento de 25 indentaciones hasta una profundidad de 3000 nm con la muestra de Al pulido AN\_0 para obtener valores de referencia del sustrato de aluminio. Las



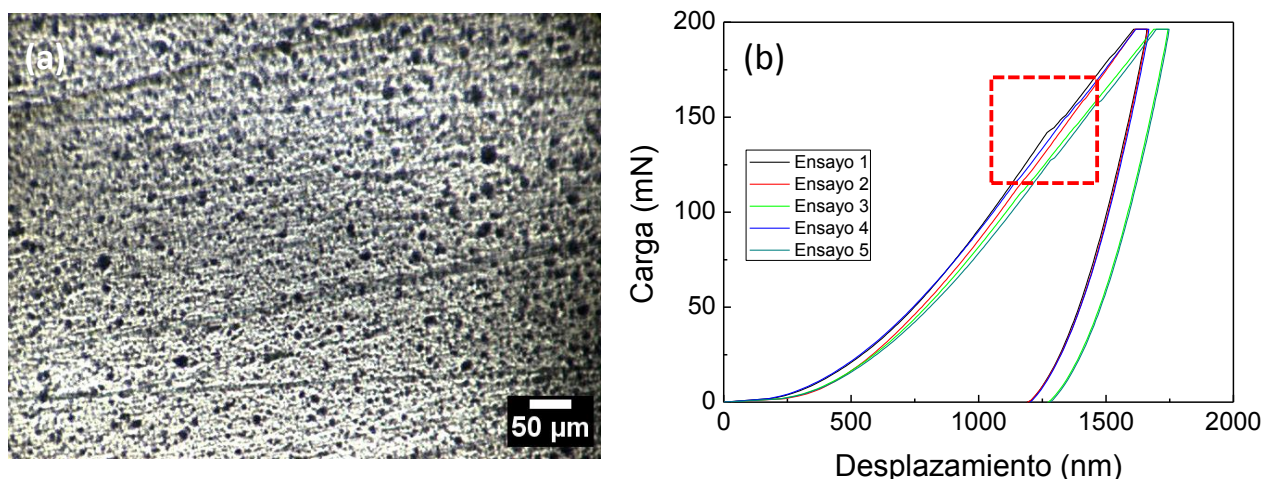
curvas registradas en este ensayo se exhiben en la Figura 4.7 junto con una imagen óptica de las marcas de las indentaciones realizadas.



**Figura 4.7:** (a) Imagen óptica de la zona indentada y (b) curvas carga-desplazamiento de los ensayos de NI realizados en la muestra AN\_0.

En la imagen óptica se pueden apreciar claramente las improntas residuales de los ensayos de NI. Las curvas de carga y descarga son típicas de un material elastoplástico blando, en la curva de descarga del sustrato de aluminio pulido se observa una escasa recuperación elástica y gran deformación plástica del material debido a la ductilidad del mismo [16, 17]. A pesar de las rayas provenientes del pulido mecánico, las curvas son altamente reproducibles debido al desplazamiento máximo definido en el ensayo. Los valores de  $E_{IT}$  y  $H_{IT}$  medidos son  $(93 \pm 5)$  GPa y  $(1,2 \pm 0,2)$  GPa, respectivamente.

Una vez medido el sustrato, se realizó un experimento con control por carga hasta 1500 nm de 25 indentaciones en la muestra de aluminio anodizado por 20 minutos con sellado (AN\_20\_SE). En la Figura 4.8 se presentan curvas de carga y descarga resultantes de los ensayos de NI y una micrografía óptica de la zona indentada.



**Figura 4.8:** (a) Imagen óptica de la zona ensayada y (b) curvas carga-desplazamiento de los ensayos de NI realizados en la muestra AN\_20\_SE.

En la imagen del microscopio óptico no fue posible identificar las improntas de los ensayos sobre muestras de aluminio anodizado posiblemente debido a la recuperación elástica del material y los altos valores de rugosidad superficial. En algunas curvas de la muestra AN\_20\_SE se pudieron observar discontinuidades en la pendiente durante la carga en valores de desplazamientos entre 1000 y 1200 nm. Este fenómeno se conoce como “pop-in” y está relacionado con algún cambio en el material durante el ensayo [17]. En particular, para esta muestra probablemente esté vinculado a la capa de sellado de los poros y estaría indicando que la capa tiene un espesor aproximado de un micrón, pero hay que verificar esta hipótesis con otras técnicas complementarias. Por otro lado, al observar la curva de descarga se aprecia una mayor recuperación elástica del material en comparación con el sustrato de aluminio.

Muestra	Descripción	$E_{IT}$ (GPa)	$H_{IT}$ (GPa)
AN_0	Aluminio pulido	$93 \pm 5$	$1,2 \pm 0,2$
AN_20_SE	20 minutos de anodizado con sellado	$90 \pm 5$	$3,8 \pm 0,6$

**Tabla 4.2:** Módulo de indentación y dureza para las distintas muestras de aluminio medidas.

El módulo elástico medido en todos los casos se encuentra en el intervalo entre 70 y 130 GPa, coinciden con lo observado por Datcheva *et al.* mediante NI [3] y Singer por SAW [1] en muestras similares. La muestra de aluminio anodizado presenta un módulo elástico similar al aluminio “bulk”, mientras que la dureza de la muestra anodizada es tres veces mayor que la del aluminio puro. En relación a este cambio, Datcheva *et al.* [3] midieron también propiedades mecánicas de recubrimientos de anodizado con sellado y observaron una diferencia similar (la muestra con sellado evidenció una dureza cuatro veces mayor que el sustrato). Ellos atribuyeron el aumento de dureza a cambios en la microestructura del film y luego

fundamentaron esa hipótesis mediante imágenes SEM que evidenciaron cambios en el tamaño de grano y de poro. A su vez, la temperatura es otra variable importante a considerar en el proceso de sellado: a mayor temperatura se forman films con mayor dureza. Este efecto, según estos autores, puede estar conectado con los diferentes grados de amorfización de la capa de alúmina dependiendo de la temperatura del electrolito durante la formación del anodizado [3].

A partir de E y H medidos para la superficie anodizada y sellada y el aluminio pulido, se pueden calcular la relación  $H/E$  [18, 19], que es un indicador indirecto de la resistencia al desgaste. Los valores de E están en el orden de 90 GPa para las dos muestras y la dureza es tres veces más grande para la muestra anodizada con sellado. Por lo tanto, el proceso de anodizado le confiere al material de partida una resistencia al desgaste tres veces mayor.

### 4.3 Recubrimientos de níquel poroso con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

Con el reciente advenimiento de las energías renovables, el hidrógeno ha atraído mucha atención de la comunidad científica como un vector de energía limpia que puede obtenerse fácilmente utilizando fuentes de energía alternativas [4, 20-22]. Es de particular interés la síntesis por medio de la electrólisis del agua en medio alcalino, ya que permite la producción de hidrógeno de alta pureza utilizando catalizadores de metales no nobles, reduciendo marcadamente el costo del hidrógeno producido [23, 24]. En este sentido, los electrodos de níquel se han presentado numerosas veces como alternativas viables [25-28]. En los últimos años, los electrodos híbridos a base de níquel han llamado la atención ya que tienen propiedades particulares, posiblemente debido a un efecto sinérgico entre los materiales utilizados [5, 29, 30]. Además, la incorporación del TiO<sub>2</sub> como agente modificador de la matriz de níquel mejora la actividad catalítica del electrodo hacia la reacción de evolución del hidrógeno [31, 32]. La implementación de materiales mesoporosos en electrocatálisis ha permitido aumentar considerablemente el área electroquímica real de los catalizadores utilizados y, por lo tanto, su actividad catalítica efectiva [33-35].

Además de mejorar la actividad catalítica, estos catalizadores deben mantener o mejorar sus propiedades mecánicas para poder ser candidatos en desarrollos futuros. En esta sección, se evaluarán mecánicamente estos nuevos materiales híbridos de Ni-TiO<sub>2</sub>.

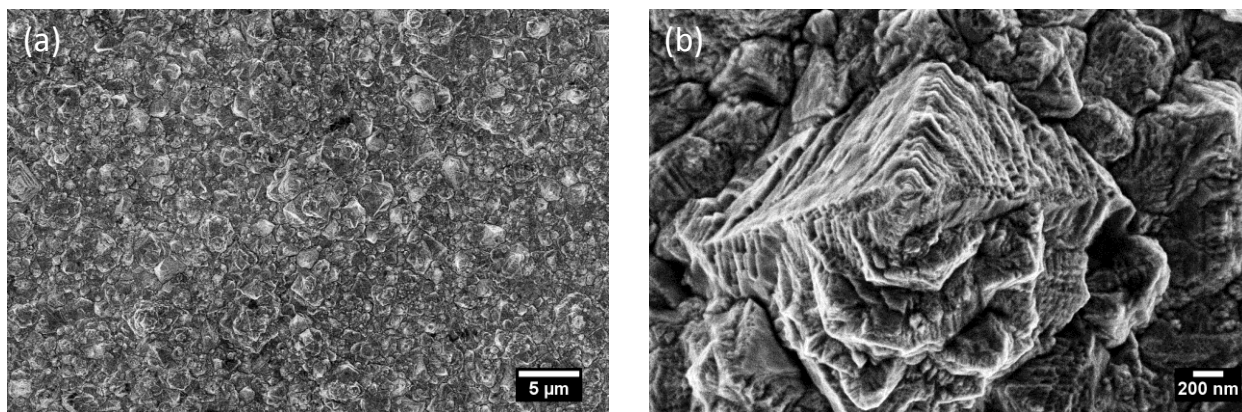
#### 4.3.1 Caracterización estructural

Se sintetizaron catalizadores híbridos de níquel-TiO<sub>2</sub> y se incorporaron dos tipos de partículas de dióxido de titanio en la matriz del catalizador de níquel, partículas comerciales de TiO<sub>2</sub> denso y partículas de TiO<sub>2</sub> mesoporosas sintetizadas mediante un método de aerosol [36]. En la Tabla 4.3 se detallan las características de las mismas.

Muestra	Descripción
A-316L	Sustrato sobre el cual se preparó el recubrimiento Ni-Watts.
Ni-Watts	Recubrimiento generado por electrodeposición de Ni.
Ni-TiO <sub>2</sub> denso	Material compuesto de Ni con NP densas de TiO <sub>2</sub>
Ni-TiO <sub>2</sub> meso	Material compuesto de Ni con NP mesoporosas de TiO <sub>2</sub>

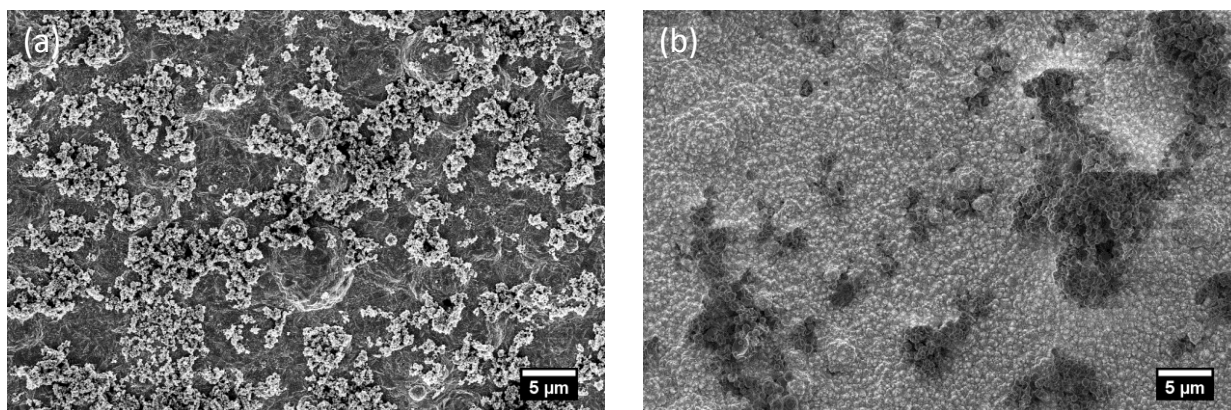
**Tabla 4.3:** Descripción de las muestras ensayadas.

La caracterización superficial de la muestra Ni-Watts se realizó mediante SEM y se presenta en la Figura 4.9. Se puede apreciar una gran rugosidad y en mayores aumentos se distinguen estructuras con forma de pirámides escalonadas.



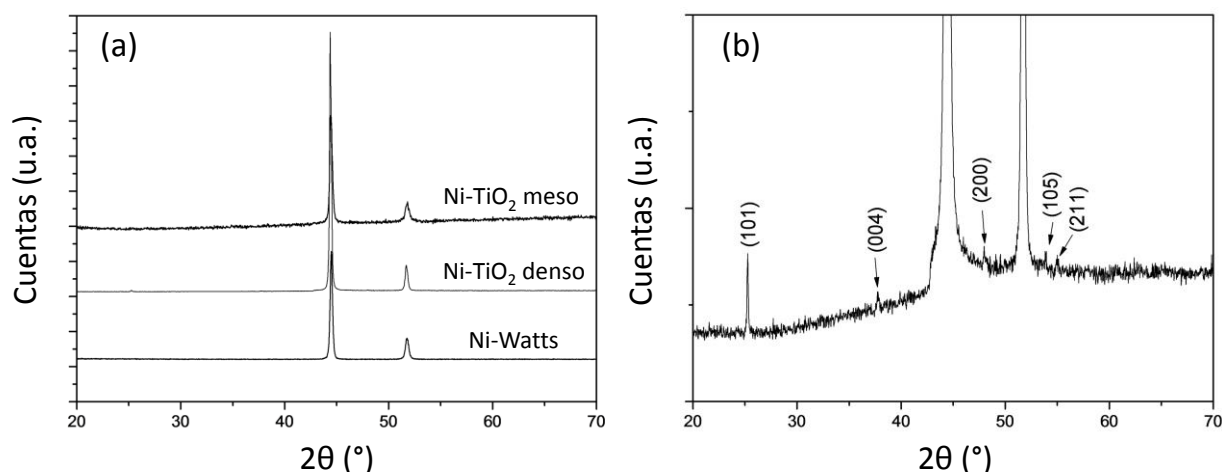
**Figura 4.9:** Imágenes SEM de la muestra Ni-Watts.

Las superficies de las muestras de catalizadores Ni-TiO<sub>2</sub> denso y Ni-TiO<sub>2</sub> meso fueron también caracterizadas por SEM (ver Figura 4.10). Las NP de TiO<sub>2</sub> mesoporoso son más grandes que las NP de TiO<sub>2</sub> densas. Se puede observar que ambos catalizadores tienen una estructura con islas de partículas de óxido de titanio distribuidas aleatoriamente. Asimismo, las islas presentes en el catalizador Ni-TiO<sub>2</sub> meso son más grandes que las encontradas en el catalizador Ni-TiO<sub>2</sub> denso, lo que probablemente se deba al hecho de que las partículas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> tienen un tamaño mayor que las del Ni-TiO<sub>2</sub> denso, lo que generaría aglomerados más grandes.



**Figura 4.10:** Imágenes SEM de las muestras (a) Ni-TiO<sub>2</sub> denso y (b) Ni-TiO<sub>2</sub> meso.

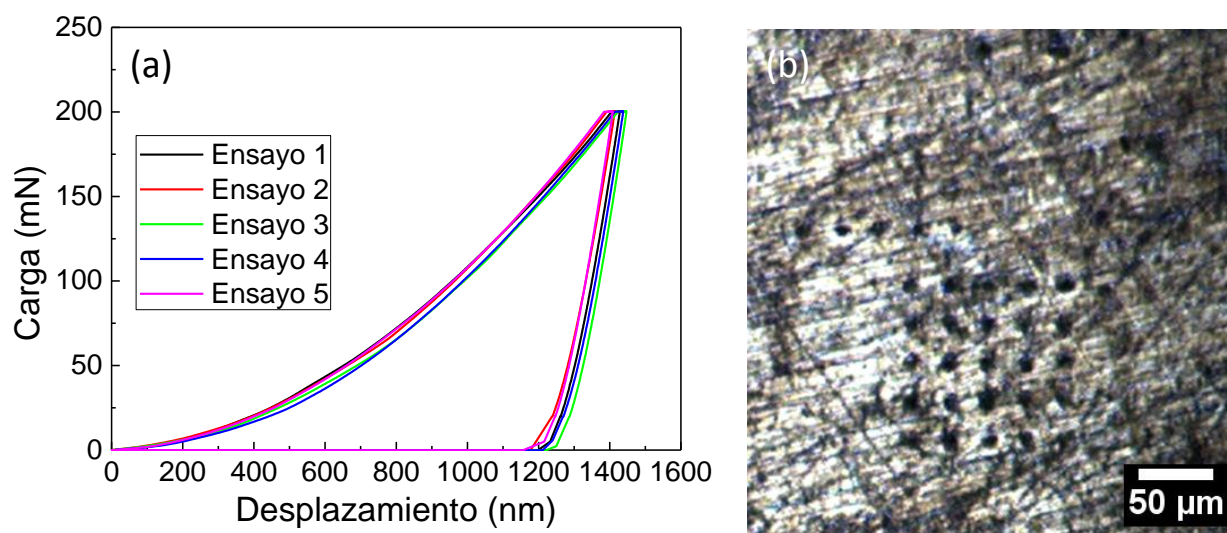
Los patrones de difracción de RX del Ni-TiO<sub>2</sub> denso, Ni-TiO<sub>2</sub> meso y un catalizador de Ni-Watts convencional [30] se presentan en la Figura 4.11. En todos los difractogramas se observan las reflexiones típicas de las estructuras del níquel correspondientes a una estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Particularmente, el Ni-TiO<sub>2</sub> denso exhibe señales correspondientes a la fase anatasa TiO<sub>2</sub> [37] con una baja intensidad (ver Figura 4.11.b).



**Figura 4.11:** (a) Difractogramas de todas las muestras estudiadas y (b) región del difractograma de la muestra Ni-TiO<sub>2</sub> denso ampliada en la zona de los picos de la anatasa, adaptado de la ref. [36].

#### 4.3.2 Determinación de propiedades mecánicas

La caracterización mecánica se realizó en primer lugar sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 316L sobre el cual se prepara el recubrimiento Ni-Watts. En la Figura 4.11 se muestran las curvas correspondientes a los ensayos de NI y una imagen de microscopía óptica de las improntas residuales. Los valores de E y H obtenidos a partir de estos experimentos fueron de  $(190 \pm 10)$  GPa y  $(4,2 \pm 0,5)$  GPa, respectivamente.

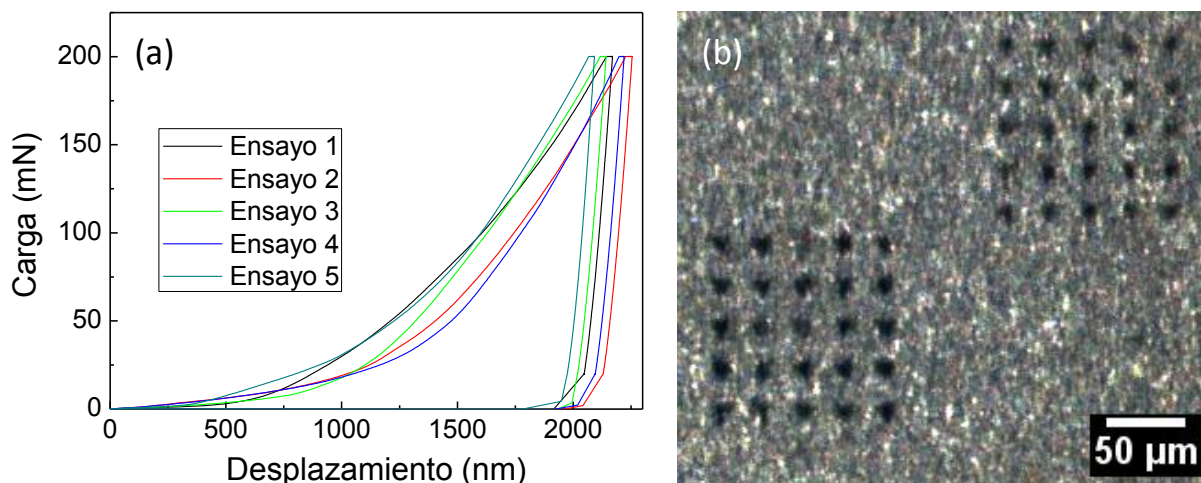


**Figura 4.11:** (a) Curvas carga-desplazamiento y (b) improntas residuales de los ensayos de NI en acero inoxidable AISI 316L.

Posteriormente, se ensayaron las muestras con recubrimiento de Ni-Watts. En la Figura 4.12 se muestran las curvas de los ensayos de NI obtenidas para estas muestras. Se observa que en las curvas de carga y descarga presentan una mayor dispersión en comparación con las del

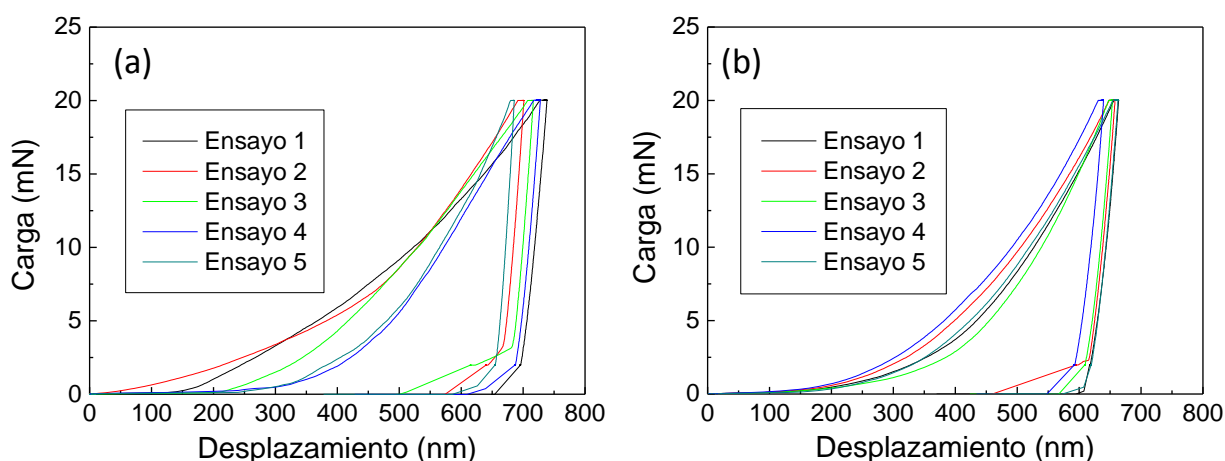


sustrato de acero AISI 316L debido probablemente a la mayor rugosidad superficial. Además, los módulos elásticos y de dureza medidos fueron de  $(190 \pm 40)$  GPa y  $(2,1 \pm 0,7)$  GPa.



**Figura 4.12:** (a) Curvas carga-desplazamiento y (b) improntas residuales de los ensayos de NI en muestras con el recubrimiento Ni-Watts.

Las curvas obtenidas para los catalizadores híbridos Ni-TiO<sub>2</sub> con NP densas y mesoporosas se presentan en la Figura 4.13. Se puede observar que las curvas de la muestra con NP densas de TiO<sub>2</sub> presentan una mayor dispersión que las de TiO<sub>2</sub> mesoporoso. A su vez, para la misma carga máxima (20 mN) se aprecia una mayor penetración en las muestras con NP densas que en las mesoporosas.



**Figura 4.13:** Curvas carga-desplazamiento de catalizadores de Ni-TiO<sub>2</sub> con NP (a) densas y (b) mesoporosas.

Los valores de E y H de todas las muestras estudiadas se detallan en la siguiente Tabla 4.4.

Muestra	$E_{IT}$ (GPa)	$H_{IT}$ (GPa)
Acero-316L	$190 \pm 10$	$4,2 \pm 0,5$
Ni Watts	$190 \pm 40$	$2,1 \pm 0,7$
Ni-TiO <sub>2</sub> denso	$150 \pm 30$	$1,4 \pm 0,4$
Ni-TiO <sub>2</sub> meso	$180 \pm 10$	$2,3 \pm 0,2$

**Tabla 4.4:** Módulo de indentación y dureza para las distintas muestras de compuestos de Ni.

Los valores de E y H medidos para el sustrato de acero inoxidable AISI 316L presentan un buen acuerdo con lo reportado en bibliografía [38, 39]. Por otra parte, el catalizador Ni-Watts exhibe un módulo elástico similar al sustrato, pero una menor dureza. El catalizador híbrido de Ni con NP mesoporosas de TiO<sub>2</sub> presentó valores de E y H similares al catalizador de referencia Ni-Watts, mientras que la muestra preparada con NP densas de TiO<sub>2</sub> exhibió menores valores de módulo de indentación y dureza que los otros dos. Las NP mesoporosas de TiO<sub>2</sub> pueden tener una mejor integración en la matriz de Ni y eso puede justificar las diferencias observadas entre los dos catalizadores híbridos.

En conclusión, el catalizador de Ni con NP mesoporosas de TiO<sub>2</sub>, que en estudio previos había mostrado un mejor rendimiento catalítico, posee propiedades mecánicas similares a los catalizadores Ni-Watts y en consecuencia es un excelente candidato para reemplazar a estos catalizadores [36].



#### 4.4 Nanocables de plata en matrices poliméricas

En la última década se han realizado distintas investigaciones relacionadas a conductores flexibles y transparentes para ser utilizados en dispositivos electrónicos, pantallas táctiles y células solares. El material tradicionalmente utilizado como conductor transparente es el óxido de indio y estaño (ITO). Se han realizado ensayos de flexión en films nanocompuestos de ITO sobre sustratos flexibles y se determinó que la elongación máxima antes de fractura (o límite de deformación) es de aproximadamente 1,59%. Debido a sus limitadas propiedades mecánicas este óxido no puede ser utilizado en electrónica flexible y se deben buscar nuevas alternativas [40]. Los nanocables de plata (AgNWs) son probablemente los materiales más prometedores para lograr este objetivo debido a la mayor conductividad de la plata entre los metales ( $1,6 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ ) y la gran relación de aspecto que se puede alcanzar durante la síntesis [41]. Mediante la aplicación de AgNWs en matrices compatibles se pueden crear redes conductoras con bajo contenido de metal, por lo tanto, prácticamente transparentes [42, 43]. Este concepto ha sido recientemente investigado para tecnologías de células solares como un método directo para reemplazar ITO como el electrodo transparente [44-46]. Cumplida la primera condición de transparencia, se deben tener en cuenta las propiedades mecánicas tanto de los cables como de las matrices utilizadas para fijar la red.

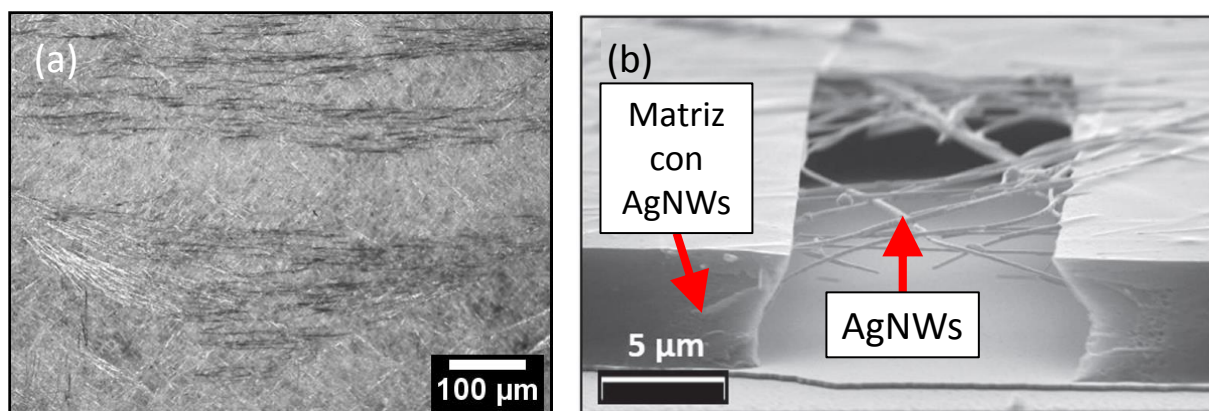
Las primeras mediciones de propiedades mecánicas en muestras de AgNW fueron reportadas por Lin y colaboradores [47], quienes obtuvieron mediante NI valores de E y H de  $(88 \pm 5)$  GPa y  $(0,87 \pm 0,4)$  GPa, respectivamente. El grupo de Wu [48] estudió las propiedades mecánicas de los nanocables y su dependencia con la microestructura. Ellos demostraron que el control de la microestructura es un medio particularmente efectivo para modificar las propiedades mecánicas en los sistemas de nanocables. Utilizando un sistema de AgNW, demostraron que la orientación precisa del grano y la organización del límite del grano dentro de estos cables es responsable de su resistencia anómala y falla frágil. Las propiedades mecánicas de nanocables se midieron utilizando una técnica de flexión lateral de AFM que permite medir todo el espectro de propiedades mecánicas, desde la elasticidad hasta la plasticidad y la fractura. Las curvas carga-desplazamiento se analizaron en términos de un modelo generalizado que incluye contribuciones de flexión de alambre y estiramiento a la tracción. Este enfoque tiene la ventaja de que proporciona una descripción precisa de las propiedades mecánicas en todo el rango de deformación elástica. Se promediaron las propiedades mecánicas de 24 cables individuales y se reportó un valor de E de  $(102 \pm 23)$  GPa, siendo más alto que el de la plata “bulk” (83 GPa). Esta diferencia se explica por cambios microestructurales relacionados con el crecimiento de los cristales. Los resultados reportados indican que un adecuado control en la nanoescala permite mejorar las propiedades mecánicas de los AgNWs y justifican el estudio de estos sistemas como material de refuerzo en matrices poliméricas. Las películas de PMMA han demostrado

tener un mayor límite de deformación en flexión, que varía del 3% [49] a casi el 20% [50]. En ensayos preliminares, se depositó el film nanocompuesto en cinta de poliamida y se alcanzaron elongaciones de 1,1% [51].

Con el fin de identificar las propiedades mecánicas de cada componente del material compuesto, se definieron ensayos de NI para determinar las propiedades de películas nanocompuestas formadas por AgNWs dispersos en PMMA con una fracción de metal de entre 1 y 10 % en masa soportadas en sustratos de vidrio. El espesor de las películas es de 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente. El tratamiento estándar del PMMA involucra una etapa de consolidación a 180 °C con el fin de eliminar restos del solvente [51].

#### 4.4.1 Caracterización estructural

Los nanocables obtenidos presentaron un diámetro promedio de  $(200 \pm 50)$  nm y un largo de  $(40 \pm 5)$   $\mu\text{m}$ . Se caracterizaron las muestras de nanocables sobre matrices de PMMA mediante microscopía óptica y electrónica para observar la estructura de la red conductora embebida en la matriz polimérica como se aprecia en la Figura 4.14. Se puede apreciar que los nanocables forman una red dentro de la matriz de PMMA y que la densidad de cables es suficientemente alta como para asegurar la conectividad entre los cables y permitir la percolación eléctrica.

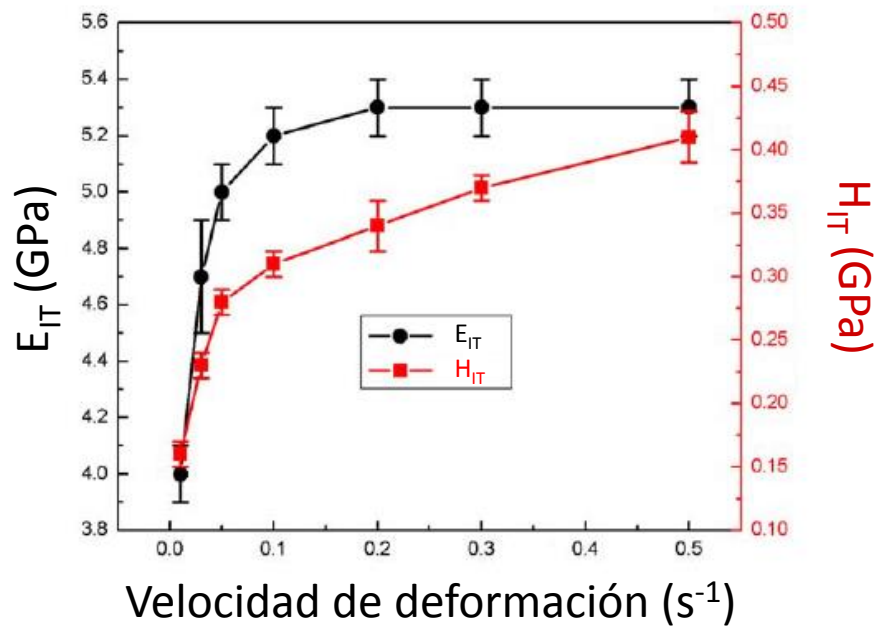


**Figura 4.14:** Imágenes de (a) microscopía óptica y (b) SEM (extraída de ref. [51]) de AgNW dispersados en matrices de PMMA. En la imagen SEM se disolvió parte de la matriz de PMMA para mostrar la interconexión de la red de cables.

#### 4.4.2 Determinación de propiedades mecánicas

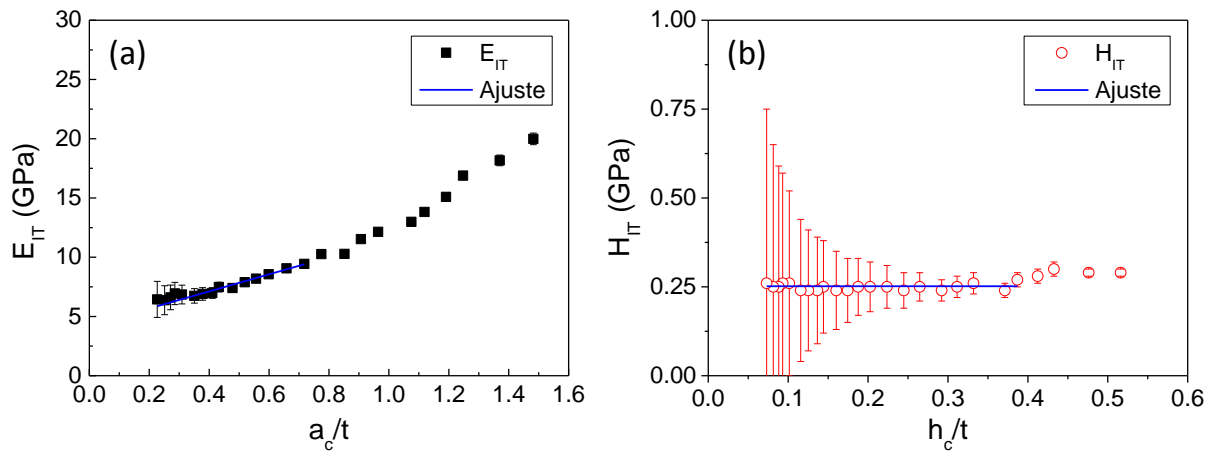
Inicialmente, se midieron dos muestras de PMMA depositadas sobre vidrio a temperatura ambiente y a 180°C para estudiar el comportamiento del soporte polimérico. Estudios recientes

de nanoindentación en muestras PMMA mostraron que este material presenta sensibilidad a la velocidad de deformación [52]. Por ende, los valores de  $E$  y  $H$  que se obtienen dependen de la velocidad de deformación con la cual se realizan los ensayos. Se muestra un ejemplo en la Figura 4.15.



**Figura 4.15:** Módulo de indentación y dureza en función de la velocidad de deformación para muestras de PMMA, adaptada de la ref. [52].

Teniendo en cuenta los valores de  $E$  y  $H$  en función de la velocidad de deformación de la Figura 4.15, se seleccionó la velocidad de deformación  $0,2 s^{-1}$  dado que a partir esa velocidad los valores de las propiedades mecánicas no presentaron una gran variación. Se realizaron ensayos con control por desplazamiento hasta 100 nm (10% del espesor estimado de la película de  $1 \mu m$ ) y con velocidad de deformación de  $0,2 s^{-1}$  para lograr valores estables de módulo. Luego, se realizaron ensayos con control por carga hasta un valor máximo de 2 y 5 mN para tener una línea base de comparación a la hora de analizar las indentaciones en el material compuesto PMMA-AgNWs. En la Figura 4.16 se grafican los valores de  $E$  y  $H$  obtenidos en cada ensayo de NI y su ajuste para el sustrato de PMMA sin tratamiento térmico.



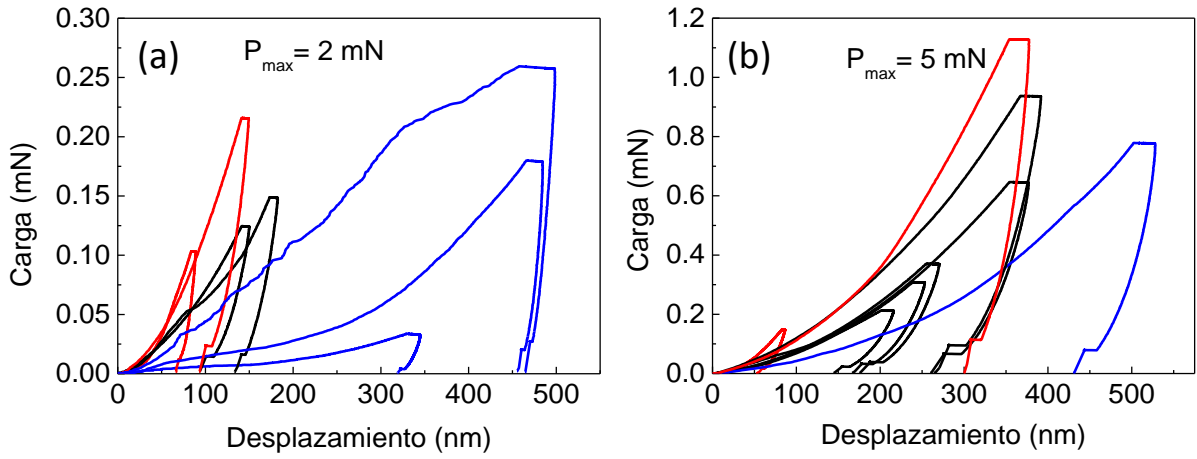
**Figura 4.16:** E y H en función de los parámetros  $a_c/t$  y  $h_c/t$  obtenidos en los ensayos de NI y ajuste final para la muestra de PMMA tratada a temperatura ambiente.

Las películas de PMMA sin cables tratadas a temperatura ambiente y tratado a 180°C mostraron un comportamiento mecánico similar. El resumen de las propiedades medidas se detalla en la Tabla 4.5. Los valores de E y H obtenidos por los diferentes métodos de medición fueron similares a los reportados en la literatura [52].

Sustrato	Método de medición por Ni	$E_{IT}$ (GPa)	$H_{IT}$ (GPa)
PMMA T. ambiente	Control por desplazamiento hasta 100 nm	$6,1 \pm 0,5$	$0,23 \pm 0,02$
PMMA T. 180°C	Control por desplazamiento hasta 100 nm	$6,0 \pm 0,5$	$0,22 \pm 0,02$
PMMA T. ambiente	Control por carga hasta 2 mN	$4,2 \pm 0,5$	$0,25 \pm 0,01$
PMMA T. 180°C	Control por carga hasta 2 mN	$3,8 \pm 0,5$	$0,27 \pm 0,01$
Jin et al. [52]	Control por desplazamiento hasta 2000 nm	$5,3 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,02$

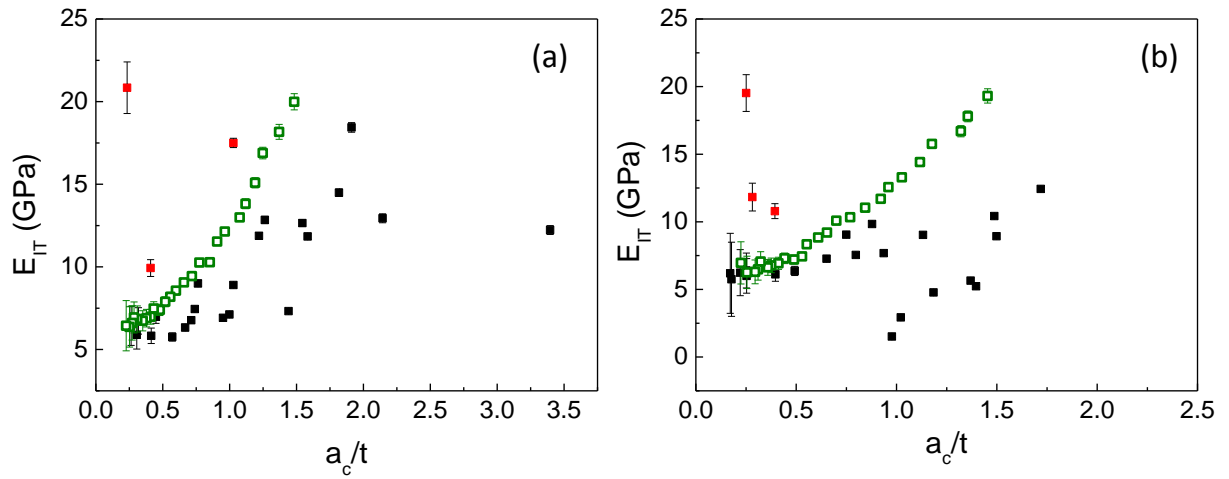
**Tabla 4.5:** Módulo de indentación y dureza para los sustratos de PMMA a temperatura ambiente y tratado a 180°C.

Posteriormente, se midieron las películas nanocompuestas formadas por dispersiones de AgNWs en PMMA depositadas sobre sustratos de vidrio y tratadas a temperatura ambiente o a 180°C. En la Figura 4.17 se muestran curvas de carga-desplazamiento obtenidas para las dos cargas máximas ensayadas (2 y 5 mN). Se distinguen en color rojo las curvas que fueron asignadas a cables aislados, en negro las curvas atribuidas al material compuesto y en azul a las correspondientes al reacomodamiento de cables.



**Figura 4.17:** Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos realizados hasta dos cargas máximas (a) 2 y (b) 5 mN.

A partir de las curvas anteriores se calcularon los valores de  $E$  y  $H$  en función de los parámetros  $a_c/t$  y  $h_c/t$  obtenidos en los ensayos de NI. Estos valores se compararon con los medidos en los sustratos de PMMA (verde) para clasificar los valores de  $E$  correspondientes a los AgNWs (ver Figura 4.18). Los puntos en color rojo deberían corresponder a cables aislados debido a que es esperable que los valores de  $E$  del AgNW sean mayores que los valores medidos para la matriz de PMMA.



**Figura 4.18:**  $E$  en función de los parámetros  $a_c/t$  y  $h_c/t$  obtenidos en los ensayos de NI.

Los valores de  $E$  y  $H$  que se asignaron a los AgNWs fueron promediados y se compararon con otros valores reportados en la bibliografía. Estos resultados se presentan en la Tabla 4.6.

Muestra	E <sub>IT</sub> (GPa)	H <sub>IT</sub> (GPa)
AgNW-PMMA hasta 2 mN	14 ± 4	0,41 ± 0,22
AgNW-PMMA hasta 5 mN	19 ± 5	0,60 ± 0,20
AgNW poroso [53]	14 ± 1	0,51 ± 0,04

**Tabla 4.6:** Módulo de indentación y dureza para los sustratos de PMMA a temperatura ambiente y tratado a 180°C.

Los valores obtenidos de E ( $\approx 14$  GPa) y H ( $\approx 0,51$  GPa) atribuidos a los AgNWs muestran buen acuerdo con lo informado por Peng Peng para AgNW porosos [53]. En ese mismo trabajo, se menciona que, debido a la microestructura porosa, se espera que los AgNWs presenten un valor de módulo menor ( $\sim 10$  GPa) que los hace más compatibles con sustratos flexibles y ayuda a aliviar el estrés termomecánico [53, 54]. En publicaciones posteriores se profundizó el estudio y se reportaron valores de E de 45 GPa y H de 0,63 GPa, superiores a los del trabajo de tesis [55]. Por otra parte, Lei *et al.* estudiaron films con propiedades antibacterianas de konjac glucomanano (KGM) con AgNWs y reportaron un aumento del módulo elástico de 7 a 14 GPa para films de KGM sin AgNWs y de KGM con 5% de AgNWs, respectivamente [56].

Finalmente, se puede considerar que los valores corresponden al material compuesto AgNWs-PMMA y calcular el módulo de dicho material mediante la ecuación:

$$E_{comp} = E_{fibra} * V_{fibra} + E_{matriz} * V_{matriz} \quad (4.1)$$

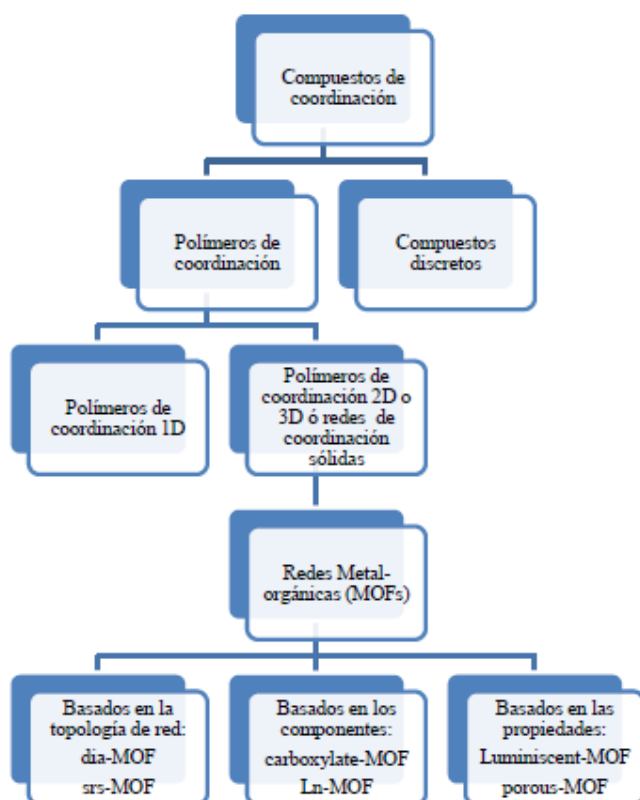
donde  $E_{comp}$  es el módulo del material compuesto,  $E_{fibra}$  el de los AgNW,  $E_{matriz}$  el de la matriz de PMMA,  $V_{fibra}$  la fracción en volumen de los cables y  $V_{matriz}$  la fracción en volumen de la matriz. Asumiendo valores de  $E_{fibra} = 100$  GPa (obtenido de los valores medidos para cables aislados [48]),  $E_{matriz} = 5$  GPa (resultado de promediar las medidas de PMMA de la tabla 4.5),  $V_{fibra} = 0,1$  y  $V_{matriz} = 0,9$ , el módulo compuesto resulta de 14,5 GPa. Este valor muestra un muy buen acuerdo con los resultados obtenidos en las mediciones de NI para cables aislados. Por ende, la ecuación 4.1 es un buen modelo para predecir las propiedades mecánicas del material compuesto.

Los resultados presentados para los films nanocompuestos AgNWs-PMMA evidencian las potencialidades que ofrecen estos materiales para el desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles y transparentes.

## 4.5 Polímeros de coordinación

Los compuestos considerados polímeros de coordinación (PCs) se forman a partir del autoensamblado entre iones metálicos y moléculas orgánicas que actúan como ligandos, a una dada temperatura en un lapso de tiempo determinado. Las primeras investigaciones datan del año 1964, pero el interés en PCs porosos surgió mucho después con los trabajos pioneros de Yaghi [57, 58], por sus propiedades de adsorción de gases. Los MOFs o redes metal-orgánicas se definen como arreglos extendidos de iones metálicos aislados o formando clusters, cadenas o capas, unidos por ligandos orgánicos polifuncionales a través de uniones de alta carácter covalente.

Batten *et al.* [59] propusieron la jerarquía de la Figura 4.19 para analizar las diferencias entre los distintos compuestos de coordinación y unificar las terminologías [60].



**Figura 4.19:** Clasificación de los compuestos de coordinación de acuerdo a la ref. [59], adaptado de la ref [60].

La dimensionalidad de un MOF puede describirse según las conectividades inorgánica (I) y orgánica (O) involucradas, como  $I^nO^m$ , donde los supraíndices varían en el rango de 0-3, siendo la suma de ambos igual a la dimensionalidad total del MOF [61]. En función de la dimensionalidad de los PCs, serán PCs propiamente dichos, aquellos que presenten estructuras

1D, o bien redes de coordinación sólidas o polímeros de coordinación 2D o 3D, si las mismas presentan una estructura bi o tridimensional. En el caso que los ligandos involucrados sean de naturaleza orgánica, esas estructuras 2D o 3D se denominarán MOFs.

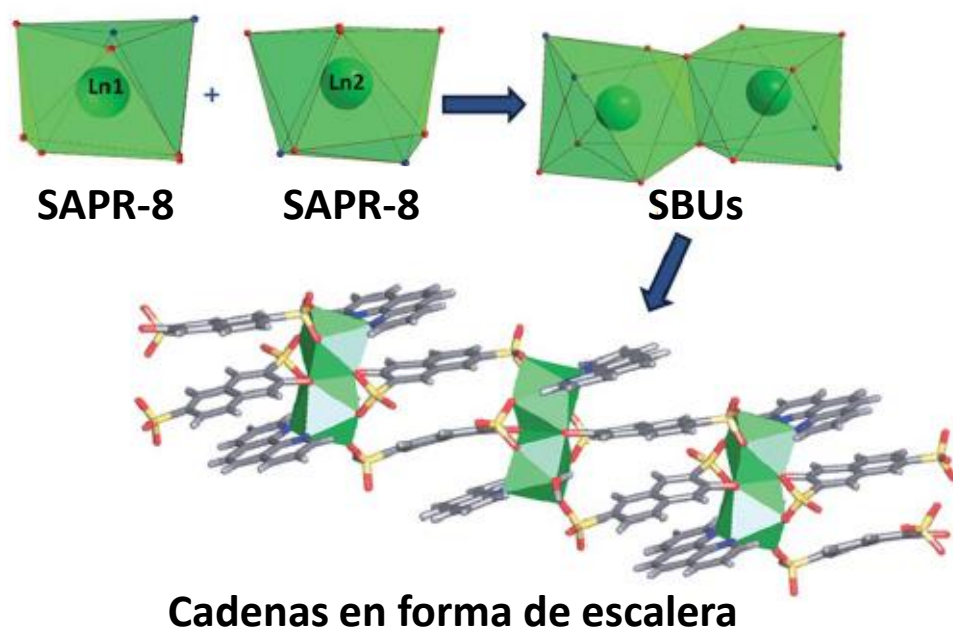
Estos materiales poseen potenciales aplicaciones en pilas de combustibles, celdas solares y diversos dispositivos [62], requiriendo algunas de estas aplicaciones el uso de materiales porosos bajo la forma de films delgados [63]. Hace unos pocos años, se ha aumentado el esfuerzo para la preparación de films delgados soportados sobre distintos sustratos [64, 65]. El campo de las películas delgadas de MOFs representa un enorme potencial tanto para la comprensión fundamental de estos sistemas como así también para sus aplicaciones prácticas. Debido a que estos materiales poseen una baja dimensionalidad y propiedades luminiscentes [66], sensoras, catalíticas y antimicrobiales [67] es posible su procesamiento para elaborar dispositivos y, por lo tanto, es necesario estudiar las propiedades mecánicas desde los sistemas “bulk” hasta los films delgados.

#### **4.5.1 Polímeros de coordinación de Yb**

##### ***4.5.1.1 Caracterización estructural***

Los cristales sintetizados pertenecen a la fase 2-Yb,  $[\text{Yb}_2(3\text{-OHNDS})_2(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ , como una fase pura. La unidad asimétrica está formada por dos centros metálicos cristalográficamente independientes con un  $[\text{Yb}_2 = \text{poliedro antiprisma cuadrado (SAPR-8)}]$  [68], como se muestra en la Figura 4.20. Cada poliedro inorgánico constituye lo que se denomina unidad estructural primaria o PBU (*Primary Building Units*). El entorno de coordinación  $\text{Ln}_2$  está formado por: (i) dos átomos de nitrógeno de la molécula de 1,10-fenantrolina, (ii) cuatro átomos de oxígeno del grupo sulfonato y (iii) dos átomos de oxígeno del grupo fenolato. Las unidades estructurales secundarias (SBU, *Secondary Building Units*) están formadas por la unión de los centros metálicos (SAPR-8) que comparten aristas a través de los modos *syn-syn*  $\mu\eta^2$  y  $\mu\eta^2$  de dos sulfonatos y dos grupos fenolato, respectivamente, dando origen a dímeros metálicos. Los SBU están vinculados a lo largo de la  $[101]$  dirección cristalográfica por el ligando a través del grupo sulfonato dando lugar a un polímero de coordinación 1D en forma de escalera.

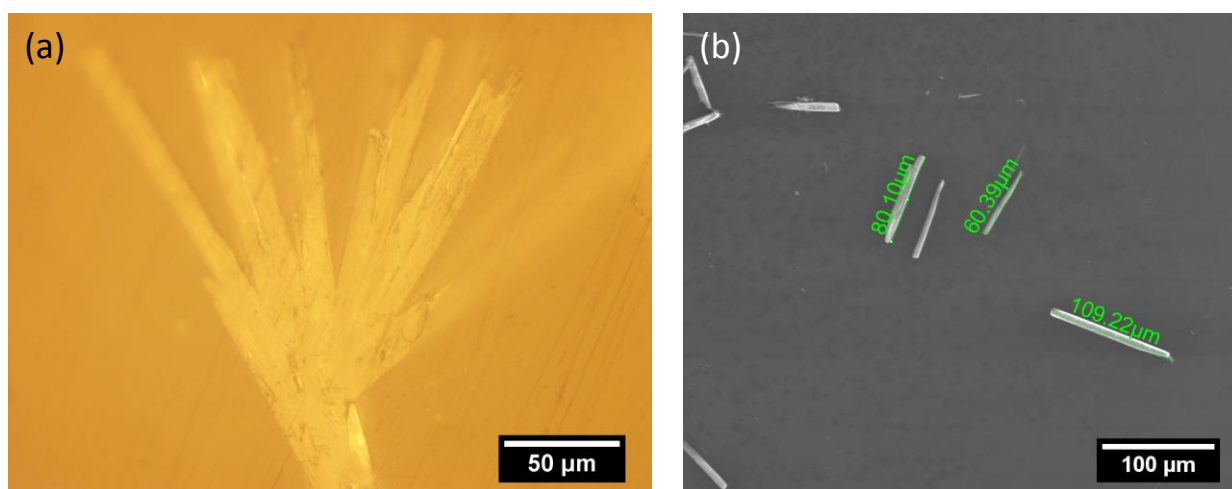




**Figura 4.20:** Poliedro de coordinación, SBU y cadenas formadas por el compuesto  $[\text{Yb}_2(3\text{-OHNDS})_2(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , adaptado de la ref [66]

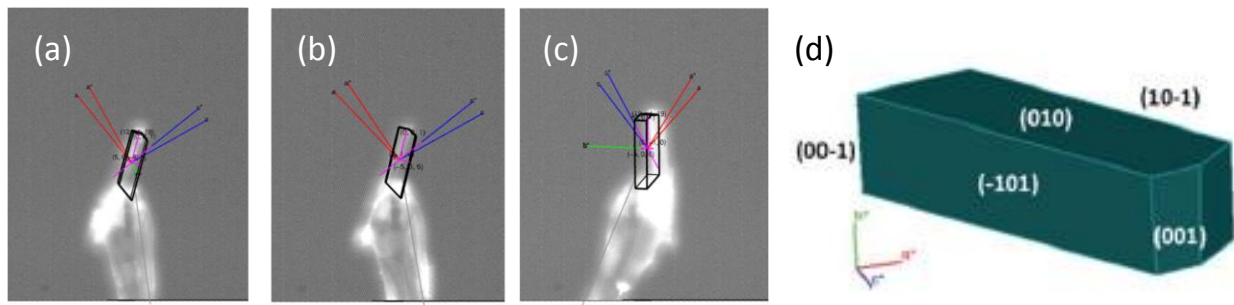
De acuerdo con la clasificación propuesta por Cheetham *et al.* [61], estos PCs se pueden clasificar como cadenas híbridas inorgánicas  $\text{I}^1\text{O}^0$ ; donde  $\text{I}^1$  significa que la conectividad inorgánica es 1D y  $\text{O}^0$  implica que la orgánica es cero-dimensional.

Los cristales fueron ultrasonificados en etanol y observados por microscopía óptica y electrónica como se observa en la Figura 4.21. Las caras de cristal fueron identificadas a través de difracción de RX de monocristal y se realizó la indexación cristalina utilizando el programa Mercury como se aprecia en la Figura 4.22.



**Figura 4.21:** Imágenes de microscopía óptica y electrónica de cristales ultrasonificados.

Las caras de cristal fueron identificadas a través de difracción de RX de monocristal y se realizó la indexación cristalina utilizando el programa Mercury como se aprecia en la Figura 4.22.

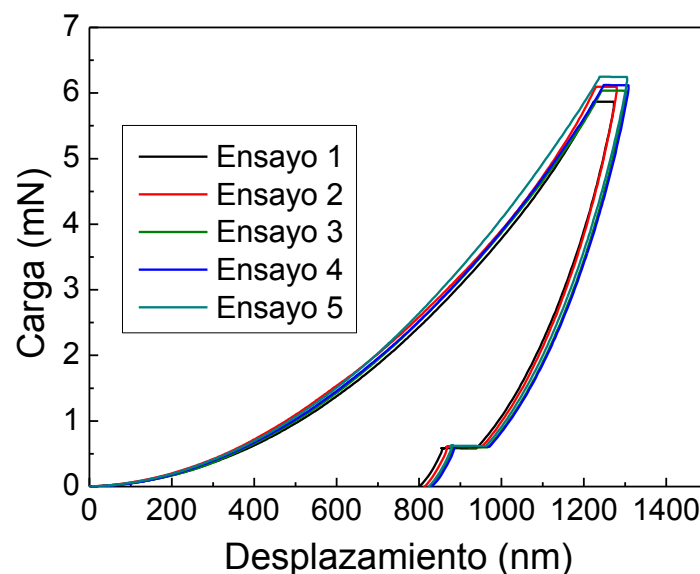


**Figura 4.22:** Imágenes de difracción de RX de monocristal en las direcciones (a)  $[010]$ , (b)  $[110]$  y (c)  $[10\bar{1}]$  de la fase 2-Yb. (d) Modelo del cristal generado a partir de información cristalográfica.

#### 4.5.1.2 Determinación de propiedades mecánicas

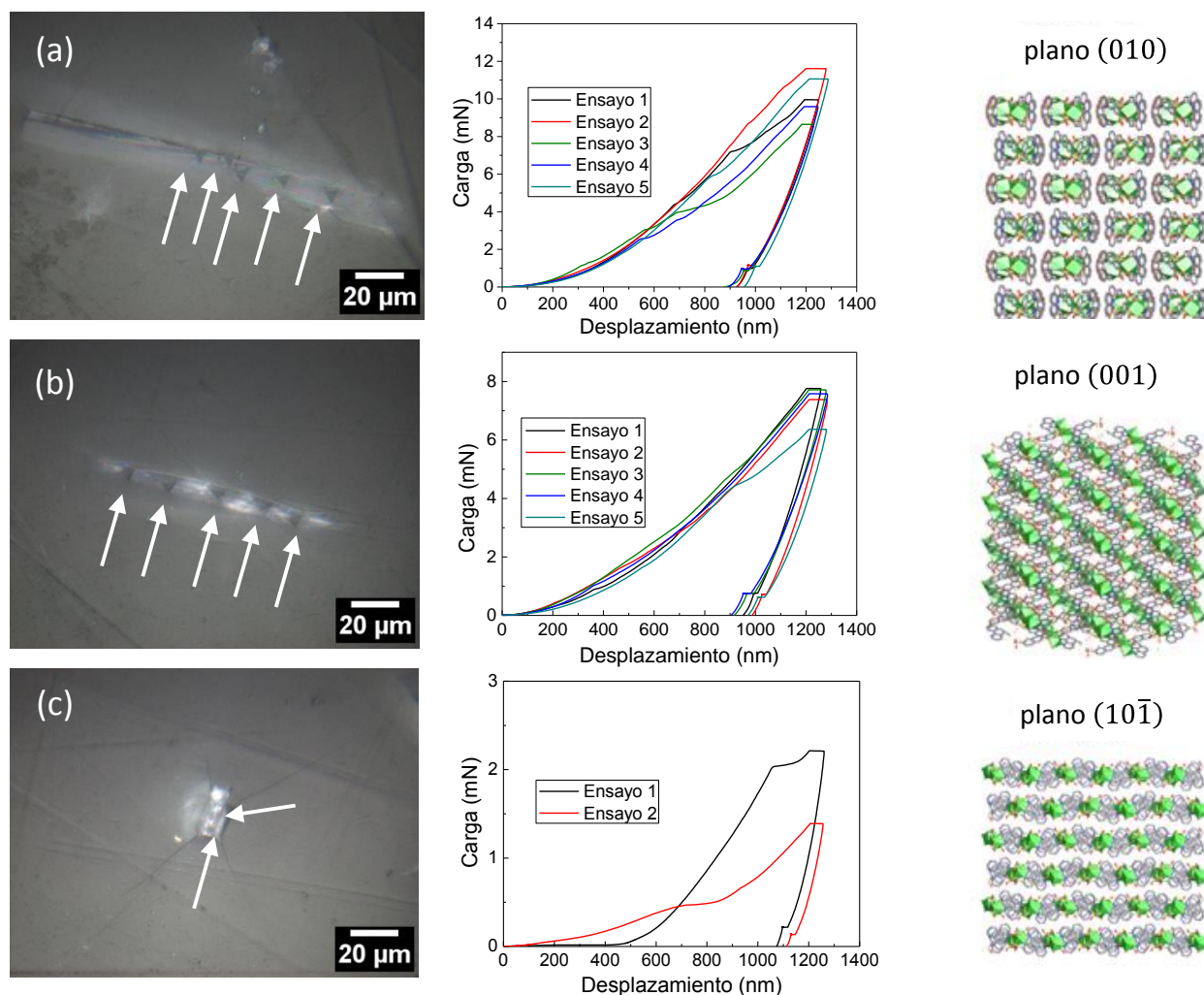
Para dilucidar las relaciones estructura-cristalina propiedad mecánica subyacente al arreglo 3D, se realizaron experimentos de NI en monocristales seleccionados de la fase 2-Yb [66]. Las orientaciones (010), (101) y (001) de las caras de cristal fueron indentadas a una profundidad máxima de penetración de 1200 nm.

En primera instancia, se midió el acrílico autocurable utilizado en la inclusión sin los cristales (ver las curvas carga-desplazamiento en la Figura 4.23). Las curvas son altamente reproducibles y no muestran discontinuidades ni saltos durante la carga y la descarga. El módulo de indentación medido fue de  $(4,5 \pm 0,2)$  GPa y el de dureza de  $(0,18 \pm 0,01)$  GPa.



**Figura 4.23:** Curvas de carga-desplazamiento de los ensayos realizados en la resina acrílica.

Posteriormente, se obtuvieron curvas de carga-desplazamiento (c-d) en las facetas naturales de monocristales de la fase 2-Yb, las cuales se muestran en la Figura 4.24.



**Figura 4.24:** Curvas carga-desplazamiento obtenidas para distintas orientaciones cristalográficas de monocristales de PC de 2-Yb ensayadas en los planos (a) (010), (b) (001) and (c) (101). Las flechas blancas señalan las improntas de NI.

Los valores de E y H promedio extraídos de las curvas carga vs. desplazamiento y el plano asignada se detallan en la Tabla 4.7. La asignación se realizó sobre la base de características estructurales.

Plano	$E_{IT}$ (GPa)	$H_{IT}$ (GPa)
(010)	$7,8 \pm 0,5$	$0,32 \pm 0,03$
(001)	$5,6 \pm 0,3$	$0,22 \pm 0,02$
(101)	$3,2 \pm 0,6$	$0,05 \pm 0,02$

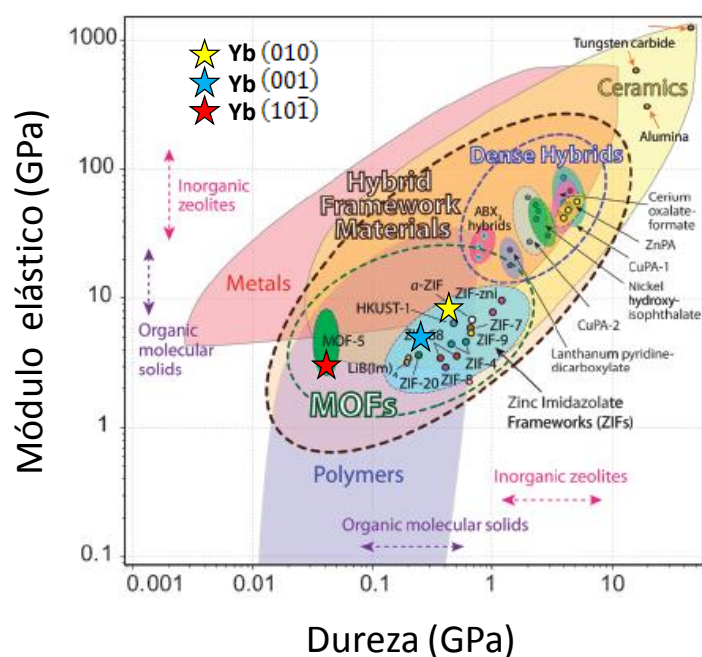
**Tabla 4.7:** Módulo de indentación y dureza para las distintas facetas de los cristales de PC de 2-Yb medidos.

El análisis de los resultados de NI de la fase 2-Yb muestra altos valores de módulo para los planos (010) y (001). El plano (010) es el de mayor rigidez de la estructura cristalina. Esto se debe al eje de indentación, que en este caso se alinea en paralelo a la dirección de crecimiento de la cadena. Sin embargo, a lo largo de la dirección [110] (la dirección de apilamiento de la cadena, Fig. 4.24.b), el módulo disminuye en un 28% con respecto al valor anterior. Además, se debe esperar una disminución en los valores H y E cuando el indentador es perpendicular al plano (10 $\bar{1}$ ). Esto se puede explicar en términos de las interacciones débiles exhibidas en ese plano (enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi$ , Fig. 4.24.c). El mismo comportamiento fue previamente informado por Tan *et. al.*, donde el compuesto  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2]$  está formado por capas paralelas al plano (010). Los autores informaron los valores de módulo más altos en la dirección de la formación de capa [011] y [110] de  $(61,2 \pm 2,2)$  y  $(55,2 \pm 1,1)$  GPa, respectivamente, y un valor más bajo de  $(34,5 \pm 0,9)$  GPa en la dirección de la capa de apilamiento [69].

Es importante destacar la presencia de "pop-in" o eventos de desplazamiento detectados en todas las caras de cristal (ver Fig. 4.24), que son una característica intrínseca del material. Este fenómeno podría explicarse por las roturas de los enlaces más débiles y la deformación de la cadena (ver la sección cristalográfica), siendo más prominente en el plano (010). Los mismos desplazamientos han sido descritos en MOF de baja dimensión como  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2]$  [69] y  $[\text{Mn}(2,2\text{-dimetilsuccinato})]$  [70]. Tan *et.al.* [71] asociaron la presencia de eventos "pop-in" con deformaciones plásticas en el plano (001) de  $[\text{Ce}(\text{oxalato})(\text{formiato})]$ .

Con fin de establecer comparaciones con otros MOFs se utilizaron gráficos del tipo mapa de Ashby [72], en el cual se grafican regiones que agrupan materiales con propiedades mecánicas similares (ver Figura 4.25).

De acuerdo al mapa E vs. H de la Figura 4.25, fue posible localizar la fase 2-Yb entre polímeros orgánicos y materiales cerámicos. A modo de ejemplo, los valores de E encontrados para la fase 2-Yb son similares a los reportados para ZIFs (del inglés zeolitic imidazole frameworks) (3-9 GPa) [73].

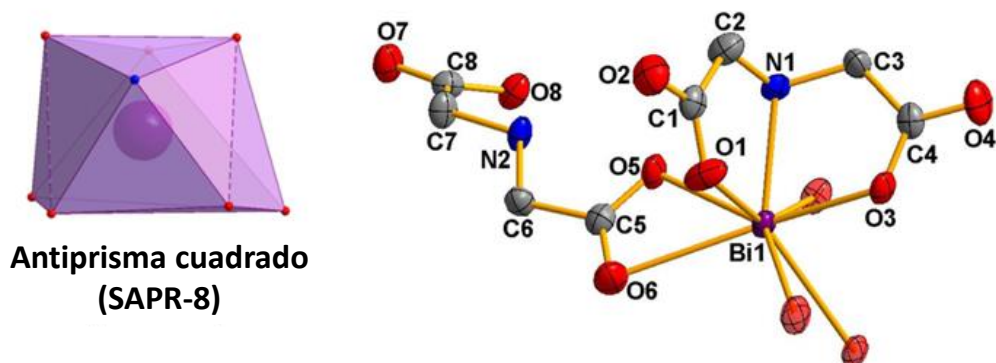


**Figura 4.25:** Módulo elástico vs. dureza para diferentes materiales, adaptado de la ref. [72]. Los valores de E y H para distintas orientaciones cristalográficas de monocristales de PC de 2-Yb correspondientes a los planos (a) (010), (b) (001) y (c) (101) se incluyen en comparación con otros materiales de tipo PC y MOF.

## 4.5.2 Polímeros de coordinación de In y Bi

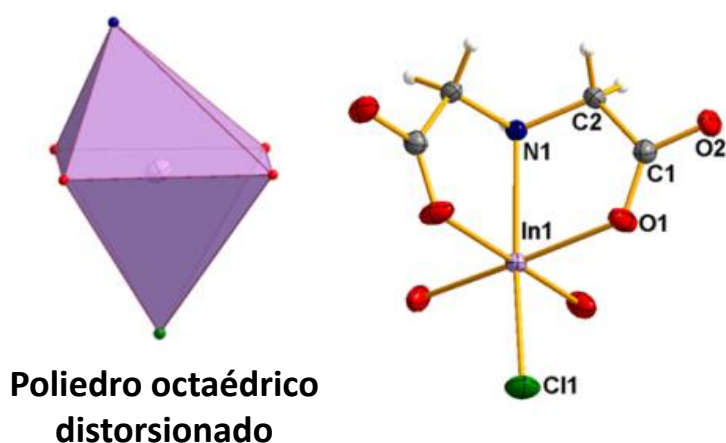
### 4.5.2.1 Caracterización estructural

El PC de Bi-2 se obtuvo como un sólido cristalino perteneciente al grupo espacial monoclinico  $C2/c$  [67]. La unidad asimétrica se forma por un bi-catión trivalente cristalográficamente independiente y dos tipos estructuralmente diferentes de ligando de iminodiacetato (IDA) y IDAH protonado). El PBU se puede describir como un 8-coordinadocentro de metal ( $BiO_7N$ ) formado por siete oxígenos y un átomo de nitrógeno de los ligandos, formando una disposición de poliedro antiprisma cuadrado (SAPR-8), (ver Figura 4.26).



**Figura 4.26:** Unidad de construcción primaria del catión  $\text{Bi}^{3+}$  (izquierda) y diagrama elipsoide térmico 50% de probabilidad que muestra el Bi-2 (derecha). El hidrógeno y los átomos desordenados fueron omitidos para mayor claridad.

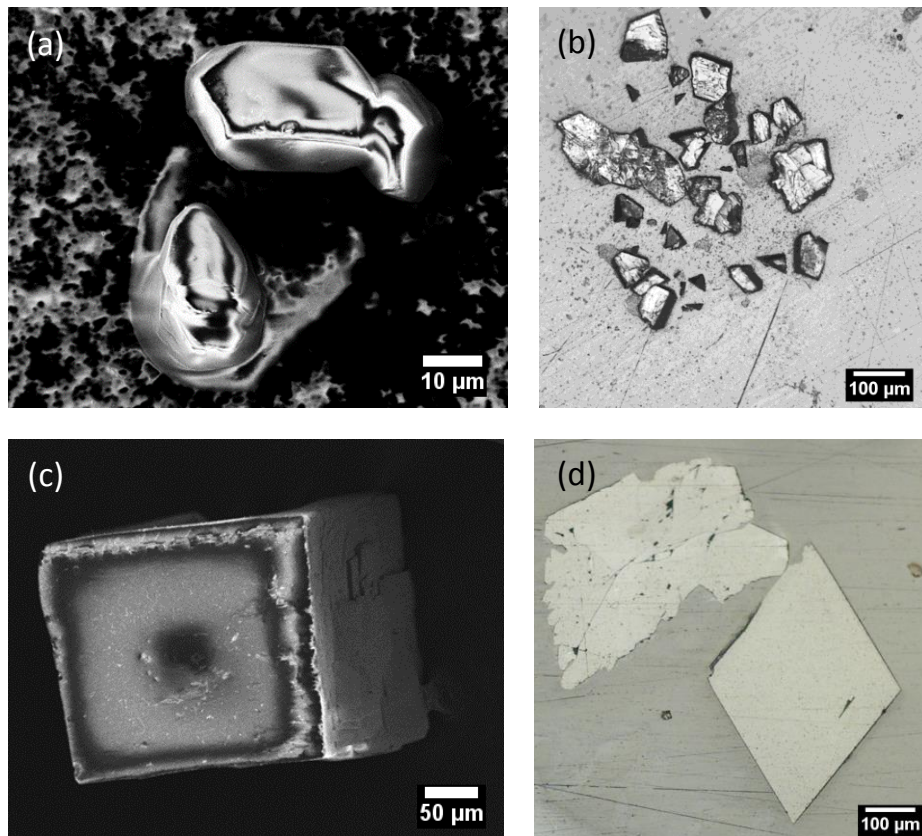
El PC de In-1 cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico *Pnma*. El ambiente del metal está formado por un átomo de Cl, un nitrógeno, y cuatro átomos de oxígeno, dando lugar a una geometría de octaedro distorsionado. La unidad asimétrica está formada por la mitad del catión  $\text{In}^{3+}$ , anión cloruro y ligando IDA. El diagrama de ORTEP de In-1 se muestra en la Figura 4.27 a la derecha.



**Figura 4.27:** Representación en poliedro del diagrama del elipsoide térmico  $\text{In}^{3+}$  (izquierda) y del 50% de probabilidad para el compuesto In-1 (derecha).

Cada ligando se coordina en forma de quelato  $\mu_3$  a través del átomo de nitrógeno protonado y dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato. Los cristales obtenidos fueron caracterizados por microscopía óptica y electrónica (Figura 4.28).



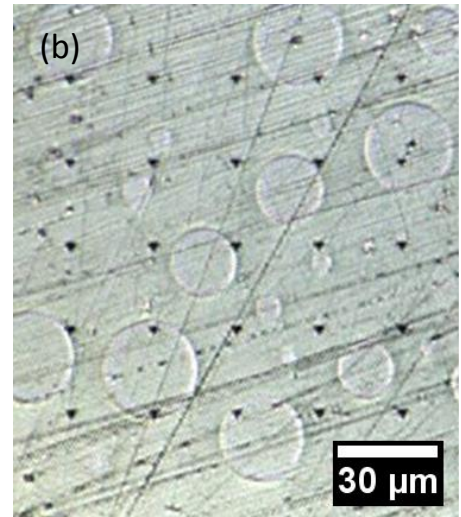
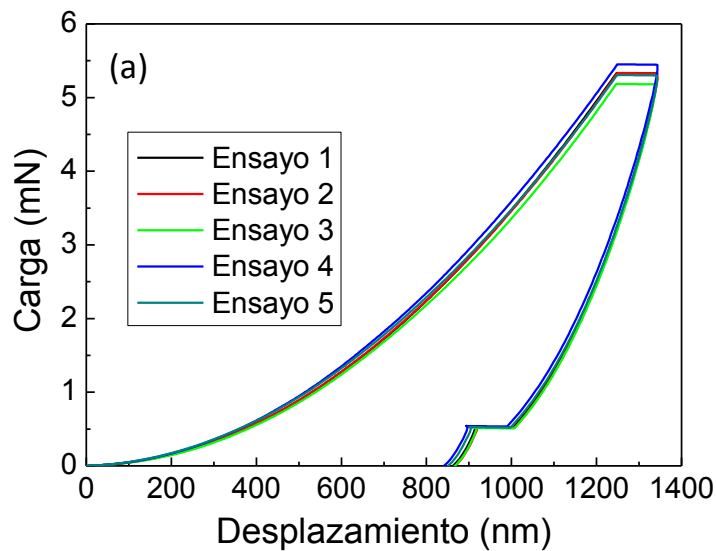


**Figura 4.28:** Imágenes de SEM y microscopía óptica de los cristales de PC de (a y b) In y (c y d) Bi.

Se puede observar la diversidad de morfologías que presentan los PC de Bi y la forma cúbica de los cristales de In. En la imagen de SEM de la Figura 4.28.c y en la óptica de la Figura 4.28.d se pueden constatar que los cristales de PC In poseen dimensiones de alrededor de los 200  $\mu\text{m}$  de lado.

#### **4.5.2.2 Determinación de propiedades mecánicas**

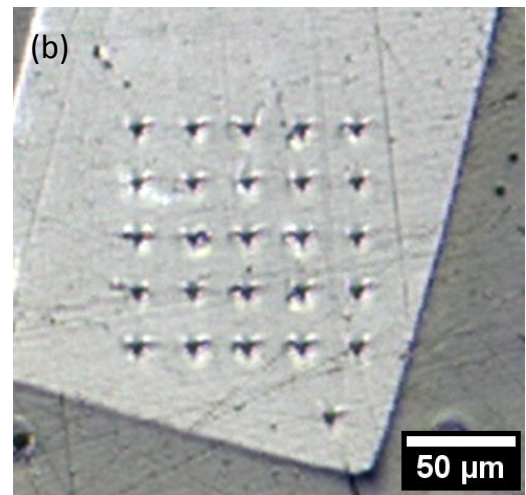
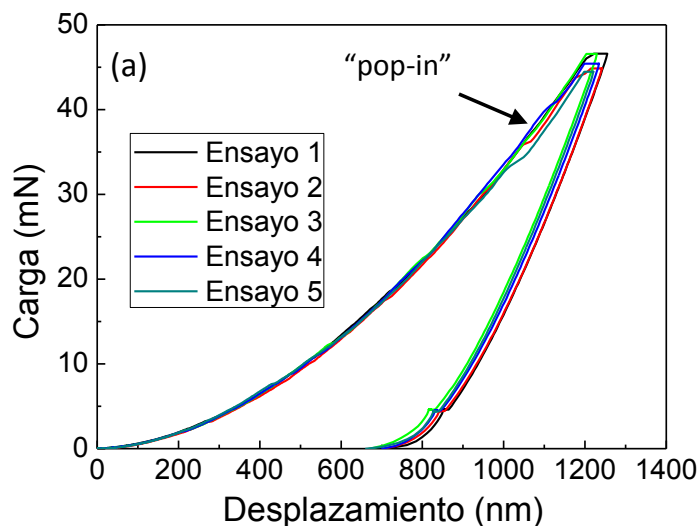
Los PCs densos incorporan conectividad inorgánica infinita, especialmente aquellos basados en motivos metal-oxígeno-metal. Se requiere una buena rigidez de la película y una fuerza de adhesión de película / sustrato para desarrollar dispositivos de detección basados en PCs. Además, las propiedades elásticas del marco subyacente son dominantes en el rendimiento de dispositivos piezoeléctricos (tales como actuadores y sensores) y revestimientos o membranas PCs [74, 75]. Previamente a ensayar los PCs, se realizaron experimentos con NI sobre un sustrato acrílico como experimento de control. Las curvas c-d con una imagen óptica de las improntas se muestran en la Figura 4.29.



**Figura 4.29:** (a) Curvas carga-desplazamiento obtenidas para el sustrato de acrílico sin cristales y (b) micrografía óptica de un arreglo 5x5 de improntas realizadas sobre el acrílico.

Los valores  $E$  y  $H$  obtenidos fueron de  $(2.8 \pm 0.1)$  GPa y  $(0.11 \pm 0.01)$  GPa, respectivamente. Estos valores fueron menores a los medidos en la resina de las muestras de PC Yb y esta diferencia puede justificarse por cambios en la porosidad de la resina acrílica curada entre distintas muestras.

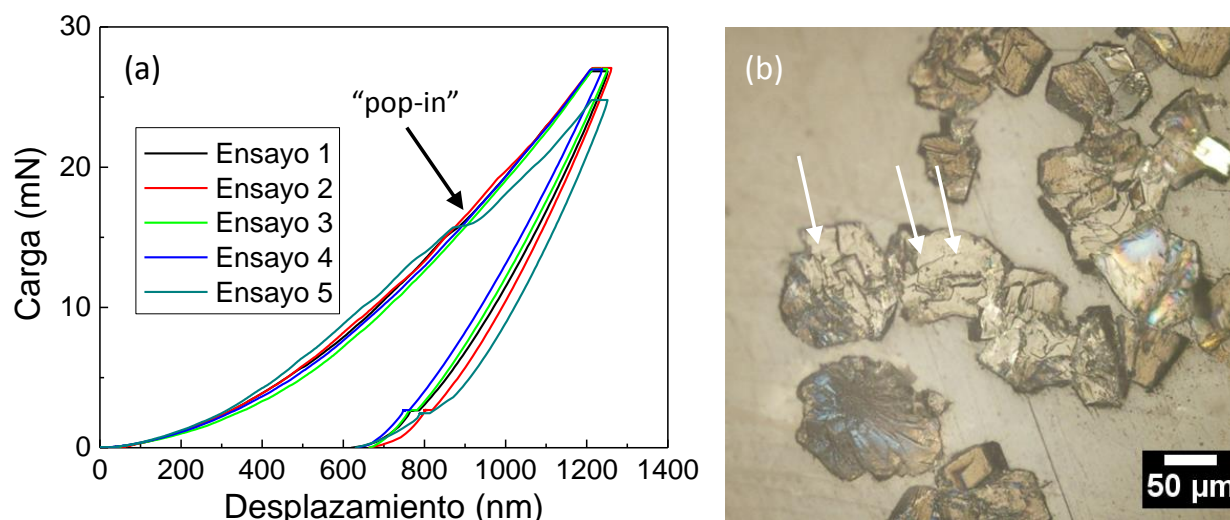
Los experimentos de NI se realizaron en monocristales seleccionados de In-1 y Bi-2 como modelos representativos (Figura 4.30). En el primer caso, se aplicó un arreglo de  $5 \times 5$  de NI a los cristales individuales. En el segundo se realizaron una serie de indentaciones en distintos cristales.



**Figura 4.30:** (a) Curvas carga-desplazamiento de cristales In-1. (b) Fotografía óptica de un cristal cúbico indentedo con un arreglo de  $5 \times 5$ .



La misma familia de planos (200) en Bi-2 expone una mayor concentración de poliedro metálico, que confiere rigidez estructural. Como se puede ver en la Figura 4.31, las improntas de las puntas "Berkovich" se identificaron después de las mediciones de NI.



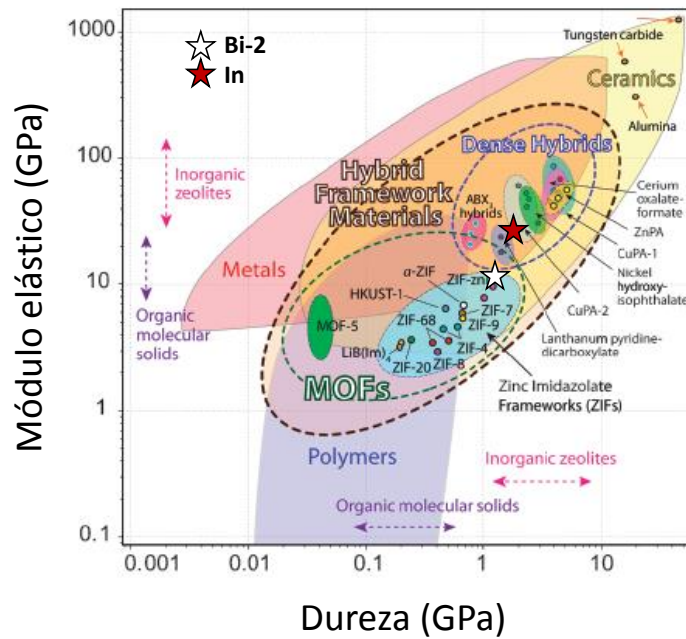
**Figura 4.31:** (a) Curvas carga-desplazamiento obtenidas para cristales de PC Bi y (b) micrografía óptica de la zona indentada (las flechas blancas señalan las improntas).

Los valores de E y H promedio extraídos de las curvas carga-desplazamiento se detallan en la Tabla 4.8. Los valores obtenidos de Bi-2 son considerablemente más bajos en comparación con In-1, posiblemente debido a que el primero es unidimensional [72].

Muestra	$E_{IT}$ (GPa)	$H_{IT}$ (GPa)
In-1	$24,3 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,1$
Bi-2	$12,4 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,1$

**Tabla 4.8:** Módulo de indentación y dureza para los cristales de PC de In y Bi medidos.

Es importante tener en cuenta la presencia de "pop-in", o eventos de desplazamiento, en los experimentos NI realizados, que aparecen debido a las roturas de los enlaces débiles intermoleculares. Se han informado desplazamientos similares en PCs de baja dimensión tales como  $[Yb_2(3-OHND)_2(1,10-phen)_2(H_2O)] \cdot 3H_2O$ , [66]  $[Cu(H_2O)_2(O_3PCH_2CO_2)_2]$  [69] y  $[Mn(2,2-dms)]$  [70]. De acuerdo con la clasificación reportada por Cheetham, [72] In-1 se ubicó en los materiales del tipo "híbridos densos" y cerca de los MOF con propiedades mecánicas similares, (ver Figura 4.32).



**Figura 4.32:** Módulo elástico vs. dureza para diferentes materiales, adaptado de la ref. [72]. Los valores de E y H de Bi-2 y In-1 se incluyen en comparación con otros materiales de tipo PC y MOF.

## 4.6 Conclusiones

A partir de la experiencia adquirida en la medición de sistemas mesoporosos “modelo”, se adaptaron los métodos para estudiar otros sistemas nanoestructurados de relevancia industrial y académica como recubrimientos de aluminio anodizado, recubrimientos de materiales compuestos níquel-titanio, nanocables de plata embebidos en matrices poliméricas y polímeros de coordinación de Yb, In y Bi. En todos los casos, la rugosidad es una variable importante que afecta las mediciones y por eso se realizaron ensayos hasta desplazamiento máximos en lugar de definir ensayos a partir de una carga máxima y disminuirla hasta valores cercanos a la superficie.

En el caso de las muestras de aluminio anodizado con sellado se observó que el módulo elástico no tiene una diferencia significativa con el valor del aluminio pulido, pero la dureza es tres veces mayor en las muestras con sellado. La diferencia fue justificada por otros autores que evaluaron sistemas similares por cambios en la microestructura (tamaño de poro y de grano) y distintos grados de amorfización según la temperatura del electrolito durante el proceso de anodizado.

Con respecto a los recubrimientos de Ni obtenidos por electrodeposición, el catalizador de referencia Ni-Watts presentó un valor de E similar al sustrato de acero AISI 316L, pero una dureza menor. La muestra Ni-TiO<sub>2</sub> con NP densas evidenció valores menores de E y H que la

muestra con NP de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso. El catalizador híbrido de  $\text{Ni-TiO}_2$  con NP mesoporosas exhibió módulos de E y H similares a los del Ni-Watt. En cuanto al rendimiento fotocatalítico, el catalizador híbrido de  $\text{Ni-TiO}_2$  con NP mesoporosas presentó un mejor rendimiento que el catalizador Ni-Watts. Por todo esto, el recubrimiento con partículas mesoporosas, que posee mejor performance catalítica y equivalentes propiedades mecánicas que el catalizador usualmente utilizado (Ni-Watts) es un excelente candidato para ser utilizado como catalizador.

El material compuesto de AgNWs en una matriz polimérica de PMMA también fue caracterizado mecánicamente. No se observó un cambio en las propiedades mecánicas de la matriz de PMMA con el tratamiento térmico. Esto es importante porque podría hacer innecesario ese tratamiento, permitiendo extender las aplicaciones del material, por ejemplo, en su uso como tinta conductora que cura a temperatura ambiente. Por otro lado, se pudieron medir AgNWs aislados comparándolos con los valores obtenidos en las muestras de PMMA sin nanocables. Estos resultados contribuyen al desarrollo de materiales para electrónica flexible dada la excelente conductividad de los cables de Ag embebidos en las matrices poliméricas estudiadas [51].

Finalmente, se estudiaron los polímeros de coordinación de Yb y se establecieron relaciones entre sus propiedades mecánicas y su estructura cristalina de acuerdo a la orientación cristalográfica ensayada. Se observó la anisotropía mecánica que presentan estos PCs en función del plano indentado. Por otro lado, se caracterizaron mecánicamente PCs de In y Bi que exhibieron módulos de indentación y dureza mayores que los obtenidos para los PCs de Yb. Los resultados obtenidos de propiedades mecánicas en función de la estructura cristalina serán el punto de partida para el desarrollo de films de PCs robustos, con diversas aplicaciones en sensores.

## 4.7 Referencias

- [1] F. Singer, *Physics Procedia*, **70** (2015) 334.
- [2] T. Aerts, T. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer, H. Terryn, *Surface and Coatings Technology*, **201** (2007) 7310.
- [3] M. Datcheva, S. Cherneva, M. Stoycheva, R. Iankov, D. Stoychev, *Materials Sciences and Applications*, (2011).
- [4] N.A. Kelly, T.L. Gibson, M. Cai, J.A. Spearot, D.B. Ouwerkerk, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 892.
- [5] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, H. Dai, *Journal of the American Chemical Society*, **135** (2013) 2013.
- [6] J.-G. Lee, J.-H. Lee, S. An, D.-Y. Kim, T.-G. Kim, S.S. Al-Deyab, A.L. Yarin, S.S. Yoon, *Journal of Materials Chemistry A*, **5** (2017) 6677.
- [7] M.S. Miller, J.C. O’Kane, A. Niec, R.S. Carmichael, T.B. Carmichael, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5** (2013) 10165.

- [8] P. Zhang, I. Wyman, J. Hu, S. Lin, Z. Zhong, Y. Tu, Z. Huang, Y. Wei, *Materials Science and Engineering: B*, **223** (2017) 1.
- [9] J. Heine, K. Muller-Buschbaum, *Chemical Society Reviews*, **42** (2013) 9232.
- [10] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, **300** (2003) 1127.
- [11] J.-L. Wang, C. Wang, W. Lin, *ACS Catalysis*, **2** (2012) 2630.
- [12] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y.K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nature Materials*, **9** (2009) 172.
- [13] J. Restrepo, Z. Serroukh, J. Santiago-Morales, S. Aguado, P. Gómez-Sal, M.E.G. Mosquera, R. Rosal, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2017** (2017) 574.
- [14] G.D. Sulka, *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, in: *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1-116.
- [15] D. Buttard, T. Schüllli, R. Lazzari, *physica status solidi (a)*, **210** (2013) 2521.
- [16] J. Menčík, *Uncertainties and Errors in Nanoindentation*, in: J. Nemecek (Ed.) *Nanoindentation in Materials Science*, InTech, Rijeka, 2012, pp. Ch. 03.
- [17] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, 3rd Edition ed., Springer, 2011.
- [18] P. Giuseppe, *Introduction of the Ratio of the Hardness to the Reduced Elastic Modulus for Abrasion*, in, 2013.
- [19] E.F. Finkin, *Journal of Tribology*, **96** (1974) 210.
- [20] T.K. Mandal, D.H. Gregory, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, **224** (2010) 539.
- [21] I.P. Jain, *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** (2009) 7368.
- [22] S. Elnashaie, Z. Chen, P. Prasad, *International Journal of Green Energy*, **4** (2007) 249.
- [23] W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *Journal of The Electrochemical Society*, **157** (2010) B1529.
- [24] X. Zou, Y. Zhang, *Chemical Society Reviews*, **44** (2015) 5148.
- [25] A. Lasia, A. Rami, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **294** (1990) 123.
- [26] J.R. McKone, B.F. Sadtler, C.A. Werlang, N.S. Lewis, H.B. Gray, *ACS Catalysis*, **3** (2013) 166.
- [27] L. Chen, A. Lasia, *Journal of The Electrochemical Society*, **138** (1991) 3321.
- [28] C. Fan, D.L. Piron, A. Sleb, P. Paradis, *Journal of The Electrochemical Society*, **141** (1994) 382.
- [29] Q. Liu, J. Tian, W. Cui, P. Jiang, N. Cheng, A.M. Asiri, X. Sun, *Angewandte Chemie*, **126** (2014) 6828.
- [30] E.A. Franceschini, G.I. Lacconi, *Electrocatalysis*, **9** (2018) 47.
- [31] B. Łosiewicz, A. Budniok, E. Rówiński, E. Łagiewka, A. Lasia, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29** (2004) 145.
- [32] C. Ravichandran, D. Vasudevan, P.N. Anantharaman, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22** (1992) 179.
- [33] E.A. Franceschini, M.M. Bruno, F.J. Williams, F.A. Viva, H.R. Corti, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5** (2013) 10437.
- [34] L. Mahoney, S. Rasalingam, R.T. Koodali, *Dye-Sensitized and Doped TiO<sub>2</sub> Mesoporous Materials for Visible Light-Induced Photocatalytic Hydrogen Evolution*, in: *Photoinduced Processes at Surfaces and in Nanomaterials*, American Chemical Society, 2015, pp. 81-101.
- [35] Z.A. Soler-Illia GJAA, Lombardo MV, Franceschini EA, in, 2015.
- [36] E.A. Franceschini, M.J. Gomez, G.I. Lacconi, *Journal of Energy Chemistry*, (2018).
- [37] X. Wei, G. Zhu, J. Fang, J. Chen, *International Journal of Photoenergy*, **2013** (2013) 6.
- [38] S. Shrivastava, A.S.M. International, *Medical device materials: proceedings from the Materials & Processes for Medical Devices Conference 2003, 8-10 September 2003, Anaheim, California*, ASM International, Materials Park, OH, 2004.
- [39] F.K. Yan, B.B. Zhang, H.T. Wang, N.R. Tao, K. Lu, *Scripta Materialia*, **112** (2016) 19.
- [40] C. Peng, Z. Jia, D. Bianculli, T. Li, J. Lou, *Journal of Applied Physics*, **109** (2011) 103530.
- [41] S.M. Bergin, Y.-H. Chen, A.R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, B.J. Wiley, *Nanoscale*, **4** (2012) 1996.
- [42] L. Daniel, G. Gaël, M. Céline, C. Caroline, B. Daniel, S. Jean-Pierre, *Nanotechnology*, **24** (2013) 452001.

- [43] D. Anh Dinh, K. Nam Hui, K. San Hui, J. Singh, P. Kumar, W. Zhou, *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, **2** (2013) 324.
- [44] A. Luis José, M. María Fe, G. David, M. Ana Luisa, B. Noel, K. Jeffrey Paul, M. Armando, R. Bernardino, *Nanotechnology*, **26** (2015) 265201.
- [45] D.P. Langley, G. Giusti, M. Lagrange, R. Collins, C. Jiménez, Y. Bréchet, D. Bellet, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **125** (2014) 318.
- [46] N. Yong-Jin, K. Seok-Soon, K. Tae-Wook, N. Seok-In, *Semiconductor Science and Technology*, **28** (2013) 125008.
- [47] X. Li, H. Gao, C.J. Murphy, K.K. Caswell, *Nano Letters*, **3** (2003) 1495.
- [48] B. Wu, A. Heidelberg, J.J. Boland, J.E. Sader, Sun, Li, *Nano Letters*, **6** (2006) 468.
- [49] A. Abdel-Mohti, A. Garbash, S. Almagahwi, H. Shen, *Materials*, **8** (2015) 2062.
- [50] W.M. Cheng, G.A. Miller, J.A. Manson, R.W. Hertzberg, L.H. Sperling, *Journal of Materials Science*, **25** (1990) 1917.
- [51] D.M. Eduardo, H.L. Javier, S. Martín, D.S. Rodolfo, P. Hernán, *Flexible and Printed Electronics*, **1** (2016) 035003.
- [52] T. Jin, Z. Zhou, Z. Liu, G. Xiao, G. Yuan, X. Shu, *Journal of Applied Polymer Science*, **132** (2015) n/a.
- [53] P. Peng, Tesis de doctorado, University of Waterloo, 2014.
- [54] G. Bai, Tesis de doctorado: Materials Science and Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia Tech, 2005.
- [55] L. Liu, D. Shen, G. Zou, P. Peng, Y. Zhou, *Scripta Materialia*, **114** (2016) 112.
- [56] J. Lei, L. Zhou, Y. Tang, Y. Luo, T. Duan, W. Zhu, *Materials*, **10** (2017) 524.
- [57] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **378** (1995) 703.
- [58] O.M. Yaghi, H. Li, *Journal of the American Chemical Society*, **117** (1995) 10401.
- [59] S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm*, **14** (2012) 3001.
- [60] G.E. Gomez, Tesis de doctorado: Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, 2015, pp. 234.
- [61] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, R.K. Feller, *Chemical Communications*, (2006) 4780.
- [62] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423** (2003) 705.
- [63] R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nature Materials*, **9** (2010) 565.
- [64] O. Shekhah, J. Liu, R.A. Fischer, C. Woll, *Chemical Society Reviews*, **40** (2011) 1081.
- [65] O. Dalstein, E. Gkaniatsou, C. Sicard, O. Sel, H. Perrot, C. Serre, C. Boissière, M. Faustini, *Angewandte Chemie International Edition*, **56** (2017) 14011.
- [66] R.F. D'Vries, G.E. Gomez, D.F. Lionello, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, J. Ellena, *RSC Advances*, **6** (2016) 110171.
- [67] G.E. Gomez, R.F. D'Vries, D.F. Lionello, L.M. Aguirre-Diaz, M. Spinosa, C.S. Costa, M.C. Fuertes, R.A. Pizarro, A.M. Kaczmarek, J. Ellena, L. Rozes, M. Iglesias, R. Van Deun, C. Sanchez, M.A. Monge, G.J.A.A. Soler-Illia, *Dalton Transactions*, **47** (2018) 1808.
- [68] N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [69] J.C. Tan, C.A. Merrill, J.B. Orton, A.K. Cheetham, *Acta Materialia*, **57** (2009) 3481.
- [70] J.-C. Tan, P.J. Saines, E.G. Bithell, A.K. Cheetham, *ACS Nano*, **6** (2012) 615.
- [71] J.C. Tan, J.D. Furman, A.K. Cheetham, *Journal of the American Chemical Society*, **131** (2009) 14252.
- [72] J.C. Tan, A.K. Cheetham, *Chemical Society Reviews*, **40** (2011) 1059.
- [73] J.C. Tan, T.D. Bennett, A.K. Cheetham, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107** (2010) 9938.
- [74] F. Mammeri, E.L. Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, **15** (2005) 3787.
- [75] D. Zacher, O. Shekhah, C. Woll, R.A. Fischer, *Chemical Society Reviews*, **38** (2009) 1418.

## 5. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

*“Por eso los éxitos en todos los campos son casi miembros universales de un cierto grupo, el grupo de gente que no se rinde.”*

*“Puede parecer desalentador pensar que el esfuerzo y el azar, tanto como el talento innato, son lo que cuentan. Pero lo encuentro esperanzador porque, mientras que nuestra composición genética está fuera de nuestro control, nuestro grado de esfuerzo nos corresponde a nosotros. Y los efectos del azar, también, se pueden controlar hasta el punto de que cometiendo repetidos intentos podemos aumentar nuestras probabilidades de éxito.”*

El andar del borracho— Leonard Mlodinow

En este trabajo de tesis se estudiaron las propiedades mecánicas y tribológicas de materiales con textura en nano y mesoescala. En la primera parte, se realizó un amplio estudio de películas delgadas soportadas de óxidos mesoporosos como sistema modelo, debido al alto control que se tiene en estos sistemas de las diversas variables de interés y a su baja rugosidad superficial. Se evaluó la influencia de cada una de las variables estructurales como: espesor de la película, volumen poroso, diámetro de poro, espesor de la pared, cristalinidad y grado de consolidación del óxido. Asimismo, se comparó el comportamiento mecánico de las películas consolidadas por dos métodos: tratamiento térmico de calcinación e irradiación con RX de alta energía. En la segunda parte, gracias a la experiencia acumulada en el sistema modelo, se estudiaron recubrimientos de mayor rugosidad y complejidad como alúmina anodizada, catalizadores de Ni con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , películas nanocompuestas de AgNWs en matrices de PMMA y polímeros de coordinación con propiedades mecánicas anisotrópicas. El objetivo fue encontrar relaciones entre las variables estructurales y las propiedades mecánicas medidas.

La caracterización mecánica del sistema modelo se realizó mediante las técnicas de PEA y NI. Ambas técnicas brindan información relativa y son útiles para identificar tendencias. Por un lado, NI promedia las contribuciones de la estructura porosa del área de la impronta. Nuestros experimentos han demostrado que es posible obtener valores precisos y reproducibles de módulo y dureza para films con espesores mayores a 300 nm y baja rugosidad mediante la técnica NI en muy buen acuerdo con lo reportado en literatura. Asimismo, se han podido evaluar los efectos de distintos factores como el volumen poroso, la microporosidad, la nanoestructura de la pared (surfactante ocluido o presencia de cristalitas) y se observó el efecto del límite de percolación de los sistemas porosos en los valores de E y H [1]. Por otro lado, si bien las tendencias en la variación del módulo obtenidas por PEA son similares, los valores medidos son sistemáticamente menores a los obtenidos por NI. Esto puede atribuirse a que los modelos utilizados en la PEA no tienen en cuenta efectos a nivel nanométrico; en particular, aquellos relacionados al fenómeno de condensación capilar en sistemas de poros con geometrías diversas y/o a la presencia de agua en microporos durante los cambios de espesor [2].

El efecto de la variación del volumen poroso en las propiedades mecánicas y tribológicas fue estudiado en los sistemas SB y TB. En ambos casos se observó un incremento del volumen poroso a medida que aumentó la concentración de surfactante. Al mismo tiempo, el módulo y la dureza mostraron una disminución con el aumento del volumen poroso, presentando un comportamiento distinto a partir de un valor umbral de porosidad que puede estar relacionado con el límite de percolación. Para el sistema TB se aprecia que este límite está cercano a una porosidad del 35%, mientras que para SB el límite está alrededor del 25%. Esta diferencia se puede justificar por la rigidez de la matriz y por el grado de orden de la estructura porosa. Por

un lado, la matriz de titania es más rígida que la de sílice y, por lo tanto, es más difícil de contraer al tratarse térmicamente, como se puede constatar en los valores de contracción en muestras calcinadas a 350°C de TB (35-40%) y SB (45-50%). Por otra parte, de acuerdo a lo observado en los patrones de SAXS-2D, los films de SB son más ordenados que los de TB. El mayor grado de orden tiende a disminuir el límite de percolación ya que al producirse la contracción de un sistema de poros ordenados es más probable que estos poros se toquen, se generen los cuellos entre poros y, por ende, una red interconectada de poros.

El tamaño de mesoporo no parece influir en el comportamiento mecánico del material en estos sistemas, como se puede concluir de la comparación de los sistemas TB y TF. Estos films presentan la misma estructura de arreglo de poros ( $1\text{m}\bar{3}\text{m}$ ) y distinto diámetro de poro (4 y 8 nm, respectivamente) y espesor de pared (3 y 6 nm). Este hecho coincide con resultados presentados en trabajos previos realizados en sistemas con diámetros de poros mayores, donde los autores tampoco observaron cambios en las propiedades mecánicas cuando se modificó el tamaño de poro [3, 4]. Sin embargo, la microporosidad desempeña un rol importante en aquellos sistemas con surfactantes de tipo copolímero en bloque, donde las cadenas poliméricas se entrecruzan dejando microporos en la pared del óxido. En los sistemas estudiados, esto se evidenció para films de TB y SB. A futuro se pretende continuar con el estudio de la microporosidad en las películas mesoporosas mediante la aplicación de técnicas neutrónicas y aniquilación de positrones [1, 5]. Es interesante notar que además de la influencia del tipo de surfactante, la microporosidad está relacionada con el proceso sol-gel y con el tratamiento térmico.

La evolución térmica tanto de la pared del óxido como de la estructura mesoporosa, son factores determinantes de muchas de las propiedades de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ . En particular, en este trabajo hemos demostrado que la geometría del sistema mesoporoso y el proceso de densificación/sinterización y cristalización de la pared influyen notablemente en las propiedades mecánicas. Se analizó el sistema TB en función de la temperatura sobre sustratos de vidrio y silicio. A bajas temperaturas, se produce la condensación del óxido denotando un incremento en el módulo elástico medido. Cuando ocurre la cristalización de la fase anatasa (que posee mayor módulo que el  $\text{TiO}_2$  amorfo) se observa un incremento monótono de los valores de E en películas depositadas sobre silicio. En el caso de películas depositadas sobre vidrio, la difusión de  $\text{Na}^+$  desde el sustrato afecta la cristalización [6], lo cual se traduce en una disminución de los valores de E a partir de una temperatura umbral (325°C).

Este rol central de la condensación de la pared inorgánica en las propiedades mecánicas se ve también reflejado en sistemas mesoporosos consolidados con RX, lo cual se aprovecha ventajosamente para obtener mesofases consolidadas y sistemas mesoporosos sin someter a



los films a tratamiento térmico. Las diferentes dosis de RX aplicadas sobre los sistemas SB y SC permitieron determinar los parámetros de irradiación para alcanzar valores de E similares a los de los films calcinados y valores de H superiores a los obtenidos en muestras calcinadas. Estos últimos resultados se justifican por las menores contracciones en el espesor que ocurren al irradiar los films, lo cual genera un material poco distorsionado y con escasos defectos superficiales y en volumen en comparación con una muestra calcinada, y por la presencia de residuos de surfactante en el interior del sistema poroso. Los experimentos realizados permitieron determinar las mejores dosis de irradiación para cada sistema, con el objetivo de realizar, en un trabajo futuro, patrones (líneas, huecos, pilares) que permitan diseñar y construir dispositivos con aplicaciones en nanofluídica y generar sistemas confinados para estudiar sus efectos del transporte.

La comprensión de los sistemas modelo sirve como base sólida para el análisis de las relaciones entre estructura y propiedades mecánicas de sistemas más complejos aplicables en diferentes áreas. En estos sistemas, deben tenerse en cuenta aspectos de la naturaleza misma de la muestra como el tamaño, la rugosidad y la anisotropía. Es por ello que se optimizaron los métodos de medida para obtener valores reproducibles en las muestras que presentan altas rugosidades (membranas cerámicas y catalizadores de Ni), diversas fases o planos cristalinos expuestos (como materiales compuestos metal/polímero y polímeros de coordinación). A continuación se describirán los resultados más sobresalientes de los sistemas estudiados.

En primer lugar, se evaluaron mecánicamente membranas de alúmina crecidas por anodizado a partir de sustratos de aleaciones de aluminio comercial. Las muestras de aluminio anodizado con tratamiento de sellado presentaron valores de módulo similares al sustrato (aluminio) y valores de dureza tres veces mayores. Estos resultados coinciden con trabajos previamente reportados en la literatura [7] y permiten concluir que los distintos tratamientos superficiales crean una película protectora, aumentando la resistencia al desgaste de la membrana.

En referencia a los catalizadores desarrollados a base de Ni, se estudió el comportamiento mecánico de los mismos con NP de  $\text{TiO}_2$  densas y mesoporosas. Las propiedades mecánicas obtenidas fueron similares a las de un catalizador Ni-Watts de referencia, también medido. Al mismo tiempo, el catalizador de Ni con NP mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  exhibió un mejor rendimiento catalítico, lo cual lo convierte a este material en un candidato excelente para ser utilizado en generación de hidrógeno en el futuro [8].

Los componentes del material nanocompuesto de AgNWs dispersos en matrices de PMMA fueron caracterizados mecánicamente mediante NI. Se realizaron una serie de experimentos en los que se pudieron discriminar las contribuciones de la matriz, se observó en algunos casos el

reacomodamiento de cables y finalmente se midieron cables aislados. Estos materiales encuentran potenciales aplicaciones en dispositivos de electrónica flexible [9, 10] y es por ellos que la caracterización mecánica es fundamental para optimizar las técnicas de procesamiento de estos materiales.

Finalmente, se midieron las propiedades mecánicas de PCs y MOFs de Yb, In y Bi con aplicaciones en sensores [11], catálisis e inhibición bacteriana [12]. En el caso de los monocristales PC de Yb, por ser anisotrópicos, a partir del conocimiento de su estructura cristalográfica se establecieron relaciones entre dicha estructura y las propiedades mecánicas. Además, los PCs estudiados fueron clasificados de acuerdo a su E y H, utilizando gráficos de Ashby reportados en trabajos de la literatura [13]. En el futuro, se pretende obtener films de PCs mecánicamente robustos para evaluar sus potencialidades como sensores. Además, se planea explorar con mayor profundidad la técnica de EBDS, para correlacionar inequívocamente los valores de E medidos con el plano indentado.

Se puede concluir de manera general que los estudios realizados sobre el sistema modelo han demostrado la importancia de la estructura a distintas escalas en las propiedades mecánicas de recubrimientos nanoestructurados. Esto ha permitido comprender las relaciones entre estructura y propiedades mecánicas en sistemas más complejos. Para avanzar en la comprensión de distintos fenómenos asociados a los mecanismos de deformación y fractura se desprende naturalmente la necesidad de realizar estudios teóricos. Las técnicas de simulación computacional constituyen un complemento esencial de los resultados experimentales en este campo [14-16]. Por este motivo, se planea realizar un estudio de simulación de propiedades mecánicas de óxidos porosos comparando los resultados obtenidos en esta tesis. Finalmente, surge del presente trabajo la necesidad de realizar la evaluación fracto-mecánica de recubrimientos nanoestructurados, que puede realizarse utilizando NI [17]. Estos estudios son fundamentales para el desarrollo de recubrimientos protectores de dispositivos ópticos, catalizadores y sensores basados en películas delgadas.

- [1] K. Vanstreels, C. Wu, M. Gonzalez, D. Schneider, D. Gidley, P. Verdonck, M.R. Baklanov, *Langmuir*, **29** (2013) 12025.
- [2] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **21** (2005) 12362.
- [3] F. Guillemot, Tesis de doctorado, Ecole Polytechnique X, 2010.
- [4] F. Guillemot, a. Brunet-Bruneau, E. Bourgeat-Lami, T. Gacoin, E. Barthel, J.P. Boilot, *Chemistry of Materials*, **22** (2010) 2822.
- [5] B.D. Vogt, R.A. Pai, H.-J. Lee, R.C. Hedden, C.L. Soles, W.-I. Wu, E.K. Lin, B.J. Bauer, J.J. Watkins, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) 1398.
- [6] H. Yaghoubi, N. Taghavinia, E.K. Alamdari, A.A. Volinsky, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2** (2010) 2629.

- [7] M. Datcheva, S. Cherneva, M. Stoycheva, R. Iankov, D. Stoychev, *Materials Sciences and Applications*, (2011).
- [8] E.A. Franceschini, M.J. Gomez, G.I. Lacconi, *Journal of Energy Chemistry*, (2018).
- [9] C. Peng, Z. Jia, D. Bianculli, T. Li, J. Lou, *Journal of Applied Physics*, **109** (2011) 103530.
- [10] D.M. Eduardo, H.L. Javier, S. Martín, D.S. Rodolfo, P. Hernán, *Flexible and Printed Electronics*, **1** (2016) 035003.
- [11] R.F. D'Vries, G.E. Gomez, D.F. Lionello, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, J. Ellena, *RSC Advances*, **6** (2016) 110171.
- [12] G.E. Gomez, R.F. D'Vries, D.F. Lionello, L.M. Aguirre-Diaz, M. Spinosa, C.S. Costa, M.C. Fuertes, R.A. Pizarro, A.M. Kaczmarek, J. Ellena, L. Rozes, M. Iglesias, R. Van Deun, C. Sanchez, M.A. Monge, G.J.A.A. Soler-Illia, *Dalton Transactions*, **47** (2018) 1808.
- [13] J.C. Tan, A.K. Cheetham, *Chemical Society Reviews*, **40** (2011) 1059.
- [14] E. González Solveyra, E. de la Llave, V. Molinero, G.J.A.A. Soler-Illia, D.A. Scherlis, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (2013) 3330.
- [15] C.J. Ruestes, D. Schwen, E.N. Millán, E. Aparicio, E.M. Bringa, *Computational Materials Science*, **147** (2018) 154.
- [16] Q. Tang, P.C. Angelome, G.J.A.A. Soler-Illia, M. Muller, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19** (2017) 28249.
- [17] J.S. Field, M.V. Swain, R.D. Dukino, *Journal of Materials Research*, **18** (2011) 1412.

## PUBLICACIONES GENERADAS EN EL TRABAJO DE TESIS

### Publicaciones internacionales con referato

1. **Luminescence, Chemical Sensing and Mechanical Properties of Crystalline Materials Based on Lanthanide-Sulfonate Coordination Polymers**

R.F. D'Vries, G.E. Gomez, D.F. Lionello, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, J. Ellena  
RSC Advances 6 (2016) 110171-110181

2. **Structural and mechanical evolution of mesoporous films with thermal treatment: the case of Brij58 templated titania**

D. F. Lionello, P. Y. Steinberg, M. Mercedes Zalduendo, G. J. A. A. Soler-Illia, P. C. Angelomé, M. C. Fuertes,  
The Journal of Physical Chemistry C 40 (2017) 22576–22586

3. **Exploring physical and chemical properties in new multifunctional indium-, bismuth-, and zinc-based 1D and 2D coordination polymers**

Gomez, G. E., D'Vries, R. F., Lionello, D. F., Aguirre-Diaz, L. M., Spinosa, M., Costa, C. S., Fuertes, M. C., Pizarro, R. A., Kaczmarek, A. M., Ellena, J., Rozes, L., Iglesias, M., Van Deun, R., Sanchez, C., Monge, M. A. and Soler-Illia, G. J. A. A.,  
Dalton Transactions 4 (2018) 1808-1818

### Artículos publicados en actas de congresos

1. **Propiedades mecánicas de películas delgadas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>**

D. F. Lionello, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler Illia  
Proceedings del XIV Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2014.  
Compilador: R. Arce. 1<sup>ra</sup> edición, 2015 (ISBN 978-987-692-043-8).

### Presentaciones a congresos y otras reuniones

1. XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2017, 22 al 24 de mayo de 2017, Bariloche, Argentina

#### **a) Determinación de propiedades mecánicas de nanomateriales mediante indentación instrumentada**

D. F. Lionello, G. Gomez, E. Martínez, G. J. A. A. Soler Illia, M. C. Fuertes

#### **b) Polímeros de coordinación de bismuto e indio: estudios estructurales, propiedades ópticas, mecánicas e inhibición microbiana**

G.E. Gomez, R.F. D'vries, D. Lionello, M. Spinosa, C.S. Costa, M.C. Fuertes, R. A. Pizarro, A. Kaczmarek, C. Sanchez, J. Ellena, R. Van Deun, G.J.A.A. Soler Illia

2. XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 16 al 19 de mayo de 2017, Carlos Paz, Córdoba, Argentina.  
***Producción de dispositivos basados en films delgados mesoporosos mediante litografía con rayos X***  
Steinberg P., Lionello D., Zalduendo M. M., Amenitsch H., Marmioli B., Fuertes M. C. y Angelomé P.
3. XII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, 9 al 11 de noviembre de 2016, San Luis, Argentina  
***CRYSTALLINE MATERIALS BASED ON LANTHANIDE-SULFONATE COORDINATION POLYMERS***  
R. F. D'Vries, G. E. Gomez, D. F. Lionello, I. Camps, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia, J. Ellena
4. VIII Congreso Nacional de Cristalografía SMCr. II Reunión Latinoamericana de Cristalografía. VI Reunión de Usuarios de Luz Sincrotrón. 23 al 27 de octubre de 2016. Mérida, Yucatán, México  
***Multi-Functional Crystalline Materials Based on Lanthanide-Sulfonate Coordination Polymers***  
R. F. D'Vries, G. E. Gomez, D. F. Lionello, I. Camps, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia, J. Ellena  
Este trabajo obtuvo una Mención Honorífica en la Selección de Trabajos del congreso.
5. XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2016, 11 al 13 de mayo de 2016, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina  
***a) Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades ópticas y mecánicas de polímeros de coordinación nanoporosos basados en lantánidos y ligandos disulfonato***  
R. F. D'Vries, G. E. Gomez, D. F. Lionello, J. A. Ellena, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia  
***b) Variación de las propiedades mecánicas con el tratamiento térmico de películas delgadas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>***  
D. F. Lionello, P. Y. Steinberg, M. M. Zalduendo, P. C. Angelomé, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia
6. XV Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2015, 13 al 15 de mayo de 2015, Rosario, Argentina  
***Influencia de la temperatura en las propiedades de películas delgadas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>***  
P.Y. Steinberg, D. F. Lionello, M. C. Fuertes, P.C. Angelomé, G. J. A. A. Soler-Illia
7. XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 12 al 15 de abril de 2015, Buenos Aires, Argentina  
***Efecto de la temperatura en la estructura y en las propiedades mecánicas de películas delgadas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>-Brij58***  
D. F. Lionello, P.Y. Steinberg, P.C. Angelomé, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia
8. XIV Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2014, 20 al 24 de octubre de 2014, Santa Fe, Argentina  
***Propiedades mecánicas de películas delgadas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>***  
D. F. Lionello, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler Illia

9. XIV Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados, 14 al 16 de mayo de 2014, Bariloche, Argentina

***Determinación de las propiedades mecánicas de recubrimientos nanoestructurados mediante nanoindentación***

D. F. Lionello, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler Illia

## AGRADECIMIENTOS

*“El joven Alejandro conquistó la India.  
¿El sólo?  
César venció a los galos.  
¿No llevaba consigo ni siquiera un cocinero?  
Felipe II lloró al hundirse  
su flota. ¿No lloró nadie más?  
Federico II ganó la Guerra de los Siete Años.  
¿Quién la ganó, además?  
Una victoria en cada página.  
¿Quién cocinaba los banquetes de la victoria?  
Un gran hombre cada diez años.  
¿Quién paga sus gastos? Una pregunta para cada historia.”*

Preguntas de un obrero ante un libro de Historia – Historias de Almanaque – Bertolt Brecht

A CONICET, CNEA, UNSAM y ANPCyT por el financiamiento para realizar la tesis.

Al Instituto Sabato (IT), a la Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM) y la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA); que me brindaron la posibilidad de realizar la maestría y el doctorado en ciencia y tecnología en materiales. En particular, la Gerencia Química del Centro Atómico Constituyentes (pertenecientes a la CNEA) fue mi lugar de trabajo durante el doctorado.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por la beca del proyecto FONARSEC que me permitió comenzar el doctorado.

Al CONICET le agradezco la beca de finalización de doctorado que me ayudó a terminar el proyecto de tesis que había comenzado con la ANPCyT.

A mis directores Ceci y Galo que me guiaron con sabiduría en el difícil camino de la tesis doctoral. Creo no exagerar al afirmar que no podría haberlo hecho sin ellos. Ceci me enseñó casi todo lo que sé acerca de la parte experimental de la síntesis y caracterización de películas delgadas mesoporosas. Además, fue mi fuente de consulta diaria en las diversas etapas que formaron esta tesis, me orientó en el desarrollo de los experimentos y ayudó con la síntesis de las muestras irradiadas con RX. Galo me transmitió ese afán por indagar en la literatura, poner

en relieve los avances alcanzados y compararlos con lo que hicieron otras personas. Siempre tiene un paper abajo del brazo para aclarar alguna duda. Asimismo, me entrenó en el uso de experimental de técnicas de luz sincrotrón durante una campaña de medición que compartimos en el primer año de doctorado. Para concluir, no puedo dejar de mencionar que disfruté enormemente las reuniones con ambos para discutir distintos aspectos del trabajo, mientras ingeríamos comida en exceso.

A Pau por sus amplios saberes (ciencia, fútbol, farándula, cocina, entre otros) y su rigor científico, su ayuda para algunos cálculos y la introducción, las enseñanzas y discusiones sobre el sistema TB y las muestras irradiadas. También por luchar con Ceci sin bajar los brazos en pos de la publicación del trabajo de TB.

A Paulita por compartir la preparación y caracterización de las muestras del sistema TB, realizar distintos experimentos de IR, ayudarme en una variedad de situaciones y por las discusiones acerca del sistema TB y las muestras irradiadas.

A Mechi por los experimentos de Raman, las discusiones sobre el sistema TB y por su ayuda con el uso del difractómetro de RX.

A Andre y Ale por las recomendaciones de películas, series y los consejos de crianza.

A Andi por sus enseñanzas y su inigualable humor.

A Rega por recordarme que estoy aprendiendo y que soy una persona que tiene pocas luces o que obra como si las tuviera, por sus consejos y recomendaciones musicales.

A Jorge por las charlas, los consejos, las firmas y las gestiones.

A Graciela por su ayuda con la fotocopia, todos los trámites y las gestiones realizadas.

A Germán por su generosidad para dejarme participar de los trabajos de investigación acerca de los PCs o MOFs, por las muestras de PCs y las correcciones.

A Edu por compartir su sabiduría y por las muestras de AgNWs en PMMA, su ayuda en la interpretación de los resultados y sus correcciones de esa parte de la tesis.

A Esteban por las muestras de catalizadores base níquel y sus correcciones de esa sección.



A Ernesto y Franco por las muestras de aluminio anodizado.

A Leti, Mercedes, Bernardo y Juanjo por los experimentos de AFM.

A Gonzalo y Patricia por los experimentos de TEM.

A Claudia y Silvio por los experimentos de SEM.

A Víctor por los experimentos de XRR y DRX.

A Horacio y Daniel por facilitar la compra e instalación del difractómetro.

A León y Mauricio por sus consejos y por permitirme participar de los informes técnicos.

A Dolores y Federico por permitirme usar equipos de otros grupos.

A Christian y Martín por las inclusiones de muestras.

A Ramón, Ricardo, Guillermo y Rodrigo por ayudarme con la preparación de muestras.

A Mariano por prestarme el compresor varias veces.

A Martín, Paolo, Daniel, Juan y Alejandro por permitirme y enseñarme a usar el elipsómetro de la sala limpia.

A Diego por compartir un proyecto para mejorar la línea de aire del elipsómetro.

A Nico y Davide por dejarme participar del proyecto del Dip coater.

A Alejandra, Ariel y Pablo por los experimentos de EBSD.

A Heinz y Benedetta por las enseñanzas acerca de la técnica de DXRL y las discusiones sobre los films irradiados.

A Alexandra, que me dio acceso a casi todos los papers que bajé sobre propiedades mecánicas de films mesoporosos.

A mis compañeros de trabajo, laboratorio y oficina: Vero, Jazmín, Yami, Sebas, Connie, Rusbel, Jose, Juani, Javo, Víctor, Franco, Daniel, Gerardo, Hernán, Ane, Naoki, Iani, Estefi, Santi, Pedro, Luis, Ramiro y Bárbara.

A Laura, Nico y Martín, por los consejos, los pic-nics y los asados compartidos.

A María Inés y Ariel por haberme iniciado en la senda de la ciencia y tecnología de materiales.

A todos los integrantes del Instituto Sabato, en especial a Anita y Ricardo que me facilitaron una gran cantidad de trámites.

A todos los que, de alguna manera, participaron en este trabajo de tesis y me estoy olvidando de nombrarlos.

A Néstor y Cristina porque considero que fueron las personas que mejor me representaron.

A mis amores Mer y Dante.

A mis padres Liliana y Juan José, a mi hermana Gisela y mi abuela Haydée.

A Moni, Carlos, Teo, Tati, Eli, Georgi, Nico, Sofi, Mati, Karen, Fede, Soli, Rodri, Maxi, Jasmine, Pony, Reini y Karin.

A mis amigos Ernest, Fede, Ridak y Nico.

A todas las personas que compartieron algún partido de fútbol a lo largo de estos años de tesista.

A la música, a las músicas y a los músicos; que me alegran la vida. A Dream Theater, Charly García, Pink Floyd, Mozart, Fito Páez, Metallica, Beethoven, Ozzy, Mercedes Sosa, AC/DC, Bach, Silvio Rodríguez, Megadeth, Dante Amicarelli, Incubus, Marta Argerich, Steve Vai, Almafuerte, Chopin, System of a Down, Daniel Barenboim, Rage Against the Machine, Carlos Gardel, Audioslave, Juanjo Domínguez, Red Hot Chili Peppers, Astor Piazzolla, Nina Simone, Roberto Di Filippo y la lista sigue...